

Fluoridkatalysierte N–C- und P–C- Kupplungen und immobilisierte phosphonsäurefunktionalisierte Triphenylphosphankomplexe für die heterogene Katalyse

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Daniel Dehe

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Kaiserslautern 2012

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31. Mai 2012

Dekan: Prof. Dr.-Ing. J. Hartung

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2008 bis November 2011 im Arbeitskreis von Professor Dr. W. R. Thiel im Fachbereich Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Ich danke Herrn Professor Dr. W. R. Thiel für die außerordentlich gute Betreuung, die Bereitstellung des interessanten Themas, die stete Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- Mild Transition-Metal-Free Amination of Fluoroarenes Catalyzed by Fluoride Ions, D. Dehe, I. Munstein, A. Reis, W. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 1151–1154.
- Fluoride catalyzed P–aryl-coupling– a mild approach to functionalized arylphosphines, A. Reis, D. Dehe, S. Farsadpour, I. Munstein, Y. Sun, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2011**, 35, 2488–2495.

Für Wolfgang, Christine und Lei

*If you want to have good ideas you must have many ideas.
Most of them will be wrong, and what you have to learn is which ones to throw away.*

Linus Pauling

Zusammenfassung

Phosphane nehmen eine herausragende Stellung als Liganden in der homogen Katalyse ein. In der Arbeitsgruppe Thiel wurde kürzlich ein neuartiges Verfahren zur Synthese von Triarylphosphanen entwickelt. Im ersten Teil der Arbeit stand daher die Weiterentwicklung dieser fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung im Mittelpunkt. Ein wichtiges Ziel hierbei war die Übertragung der Reaktionen in einen größeren Maßstab. In einem Ansatz konnte 1 kg an (4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan in einer Pilotanlage synthetisiert werden. Diese Verbindung diente als „Plattformchemikalie“ und ermöglichte die Synthese weiterer Pyrazol- und Pyrimidinderivate. Insbesondere gelang davon ausgehend die Synthese von Verbindungen, die mit einem Sulfonsäure- oder Hydroxamsäurelinker modifiziert sind.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Prinzip der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung auf Amine übertragen. Die Motivation dafür ergab sich aus dem Vorkommen des *N*-Arylheterocyclen-Strukturmotivs in vielen Pharmazeutika. Eine entsprechende Erweiterung der Anwendungsbreite dieses Verfahrens sollte sich daher positiv auf die Vermarktungschancen auswirken. Ausgehend von Versuchen mit Trimethylsilylimidazol und Trimethylsilylpyrrolidin wurde eine milde und allgemein anwendbare Methode für die Synthese von *N*-Arylaminen entwickelt. Hierbei liegt der Vorteil insbesondere darin, dass auf den stöchiometrischen Einsatz von Basen verzichtet werden kann.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich mit der Immobilisierung von phosphonsäurefunktionalisierten Triphenylphosphankomplexen auf Metalloxiden. Die Immobilisierung von homogenen Katalysatoren auf festen Trägermaterialien bietet großes Potential, um das Problem der Katalysatorabtrennung zu lösen. Der für die Immobilisierung benötigte Ligand 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester konnte über eine konvergente Synthese mit sieben Schritten synthetisiert werden. Ausgehend von diesem Liganden und dem entsprechenden Phosphonsäurederivat wurden Palladium- und Rhodiumkomplexe synthetisiert. Diese Komplexe wurden auf Titandioxid, Zirkoniumdioxid und superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln immobilisiert. Durch IR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie konnte die Anbindung des jeweiligen Komplexes auf dem Trägermaterial belegt werden. Die erhaltenen Hybridmaterialien wurden erfolgreich für die Suzuki-Miyaura-Kupplung und die Hydrierung von Alkenen eingesetzt. Dabei konnten die Katalysatoren mehrfach wiederverwendet werden und zeigten eine gute Aktivität und Anwendungsbreite.

Abstract

Phosphines play an important role as ligands in homogenous catalysis. Recently the Thiel group developed a novel method for the synthesis of triarylphosphines. Therefore the first part of this work deals with the further development of the fluoride catalyzed phosphine-aryl coupling. An important objective was the scale-up of the reaction. In one batch 1 kg of (4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphine could be synthesized in a pilot plant. This compound served as platform chemical and enabled the synthesis of further pyrazole and pyrimidine derivatives. Notably the synthesis of compounds modified by sulfonic acid or hydroxamic acid linkers was successful.

In the second part of this work the principle of the fluoride catalyzed phosphine-aryl coupling was transferred to amines. The motivation for this task was provided by the occurrence of the *N*-arylheterocycle structure motif in several pharmaceuticals. Therefore an expansion of the scope of the established method should increase the chances for commercialization. Based on experiments with trimethylsilylimidazole and trimethylsilylpyrrolidine it was possible to develop a mild and general applicable method for the synthesis of *N*-arylamines. The main advantage lies in the fact that a stoichiometric amount of base is not required.

The main part of this thesis deals with the immobilization of phosphonic acid functionalized triphenylphosphine complexes on metal oxides. The immobilization of homogeneous catalysts on solid supports offers potential for solving the problem of catalyst separation. The required ligand diethyl 3-[4-(diphenylphosphino)benzamido]propyl-1-phosphonate could be synthesized by a convergent synthesis route consisting of seven steps. With this ligand and the corresponding phosphonic acid derivative it was possible to synthesize the palladium and ruthenium complexes. These complexes were immobilized on titanium dioxide, zirconium oxide and superparamagnetic iron oxide nanoparticles. The anchoring of the complexes could be proved by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and solid-state NMR spectroscopy. The obtained hybrid materials were successfully applied for the Suzuki-Miyaura cross-coupling and the hydrogenation of alkenes. They could be reused several times and exhibited a broad scope as well as high activities.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Vorbemerkungen	XV
1 Motivation und Aufgabenstellung	1
2 Scale-Up und Derivatisierung für die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung	5
2.1 Einleitung	5
2.1.1 Etablierte Methoden zur Synthese von Triarylphosphanen	5
2.1.2 Fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung	7
2.2 Scale-Up – Übertragung der P-C-Kupplung in den Kilogramm-Maßstab	9
2.3 (4-[3-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan als Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen	14
3 Fluoridkatalysierte Amin-Aryl-Kupplung	33
3.1 Einleitung	33
3.1.1 Bedeutung von <i>N</i> -Arylheterocyclen	33
3.1.2 Etablierte Methoden zur Aminierung von Aromaten	34
3.1.3 Aminierung von Aromaten durch Silylamine	35
3.2 Aminierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse	38
4 Immobilisierte Katalysatoren auf Metalloxidoberflächen	45
4.1 Einleitung	45
4.1.1 Allgemeines	45
4.1.2 Zweiphasenkatalyse	46
4.1.3 Supported Liquid Phase Catalysis	47
4.1.4 Immobilisierung auf festen Trägermaterialien	47
4.1.5 Metalloxide	50
4.1.6 Anbindung von Phosphonsäuren an Metalloxidoberflächen	51
4.1.7 Bestimmung von Beladungen	54

4.1.8	Suzuki-Miyaura-Kupplung mit Palladiumtriphenylphosphan- komplexen	55
4.1.9	Hydrierung von Alkenen mit Rhodiumtriphenylphosphan- komplexen	57
4.2	Synthese eines Triphenylphosphanliganden mit einer Phosphonsäureesterankergruppe	60
4.3	Titandioxidnanopartikel als Trägermaterial	76
4.3.1	Einleitung	76
4.3.2	Synthese des Katalysators 39	80
4.3.3	Charakterisierung des Katalysators 39	84
4.3.4	Einsatz des Katalysators 39 für die Suzuki-Miyaura-Kupplung	94
4.4	Untersuchungen zur Stabilität von Phosphonsäuren und Phosphonsäurealkylestern auf Metalloxiden	98
4.4.1	Allgemeines	98
4.4.2	Synthese der Phosphonsäure 40	98
4.4.3	Screening	100
4.5	Zirkoniumdioxid als Trägermaterial	103
4.5.1	Einleitung	103
4.5.2	Synthese des Katalysators 42	107
4.5.3	Charakterisierung des Katalysators 42	113
4.5.4	Einsatz des Katalysators 42 für die Suzuki-Miyaura-Kupplung	120
4.6	Superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel als Trägermaterial	128
4.6.1	Einleitung	128
4.6.2	Synthese des Katalysators 45	130
4.6.3	Charakterisierung des Katalysators 45	133
4.6.4	Einsatz des Katalysators 45 für die Hydrierung von Alkenen	139
5	Vorarbeiten für zukünftige Projekte	145
5.1	Synthese von Triphenylphosphanliganden mit weiteren Linkern	145
5.2	Synthese einer phosphonsäurefunktionalisierten Benzolsulfonsäure	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	153
7	Experimenteller Teil	161

7.1	Materialien und Arbeitstechniken	161
7.2	Instrumentelle Analytik	161
7.3	Synthesevorschriften zu Kapitel 2	165
7.3.1	Synthese von Diphenyltrimethylsilylphosphan (1) im Maßstab von 160 g	165
7.3.2	Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-(N,N-dimethyl amino)prop-2- en-1-on (2) im Maßstab von 220 g	166
7.3.3	Synthese von (4-[3-(N,N-Dimethylamino)prop-2- en-1- onyl]phenyl)diphenylphosphan (3) im Maßstab von 1000 g	167
7.3.4	Synthese von [4-(3-Pyrazolyl)phenyl]diphenylphosphan (4) im Maßstab von 90 g	168
7.3.5	Synthese von [4-(4-(2-Amino)pyrimidinyl)phenyl]diphenyl- phosphan (5)	169
7.3.6	Synthese von 3-Aminopropan-1-sulfonsäure (6)	170
7.3.7	Synthese von 3-Guanidinopropan-1-sulfonsäure (7)	171
7.3.8	Synthese von 3-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2- ylamino]propan-1-sulfonsäure (8)	172
7.3.9	Synthese von 3-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2- ylamino]propan-1-natriumsulfonat (9)	173
7.3.10	Synthese von 4-Guanidinobutansäure (10)	175
7.3.11	Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2- ylamino]butansäure (11)	176
7.3.12	Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2- ylamino]butansäureethylester (12)	177
7.3.13	Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2- ylamino]butansäuremethylester (13)	178
7.3.14	Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2- ylamino]butan-1-hydroxamsäure (14)	179
7.4	Synthesevorschriften zu Kapitel 3	181
7.4.1	Synthese von Trimethylsilylpyrrolidin (22)	181
7.4.2	Synthese von 1-Trimethylsilyl-1-hexin (23)	181
7.4.3	Allgemeine Vorschrift für die Amininierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse	182
7.4.4	Charakterisierungsdaten für die Kupplungsprodukte der Amininierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse	183
7.5	Synthesevorschriften zu Kapitel 4	190

7.5.1	Synthese von 4-Fluorbenzoesäuremethylester (31)	190
7.5.2	Synthese von 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure- methylester (32)	191
7.5.3	Synthese von 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure (33)	192
7.5.4	Synthese von 3-Brompropyl-1-phosphonsäure- diethylester (34)	193
7.5.5	Synthese von 3-Azidopropyl-1-phosphonsäure- diethylester (35)	194
7.5.6	Synthese von 3-Aminopropyl-1-phosphonsäure- diethylesterhydrochlorid (36)	195
7.5.7	Synthese von 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoyl- amino]propyl-1-phosphonsäurediethylester (37)	196
7.5.8	Synthese von Dichloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benz- oylamino]propyl-1-phosphonsäurediethyl- ester]palladium(II) (38)	198
7.5.9	Synthese von Katalysator 39 - Immobilisierung von 38 auf TiO_2 ...	199
7.5.10	Allgemeine Vorschrift für die Suzuki-Miyaura-Kupplung	199
7.5.11	Synthese von 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoyl- amino]propyl-1-phosphonsäure (40)	200
7.5.12	Untersuchungen zur Stabilität von Phosphonsäuren und Phosphonsäurealkylestern auf Metalloxiden	202
7.5.13	Synthese von Dichloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoyl- amino]propyl-1-phosphonsäure]palladium(II) (41)	203
7.5.14	Synthese von Katalysator 42 - Immobilisierung von 41 auf ZrO_2 ...	204
7.5.15	Synthese von Carbonylchloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)- benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure]rhodium(I) (43)	205
7.5.16	Synthese der superparamagnetischen Eisenoxid- nanopartikel (44)	206
7.5.17	Synthese von Katalysator 45 - Immobilisierung von 43 auf 44	207
7.5.18	Allgemeine Vorschrift für die Hydrierung von Alkenen	208
7.5.19	Übersicht für die ^{31}P -NMR-Daten der phosphonsäure- funktionalisierten Liganden und Komplexe	209
7.6	Synthesevorschriften zu Kapitel 5	210
7.6.1	Synthese von 4-Aminobutansäuremethylesterhydrochlorid (46) ...	210
7.6.2	Synthese von 4-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoyl- amino]butan-1-säuremethylester (47)	211

7.6.3	Synthese von 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure- <i>N</i> -(8-aminooctyl)amid (48)	212
7.6.4	Synthese von Benzylphosphonsäurediethylester (49)	213
7.6.5	Synthese von 4-(Chlorsulfonyl)benzylphosphonsäurediethylester (50)	214
7.6.6	Synthese von 4-(Phosphonomethyl)benzolsulfonsäure (51)	215
Literaturverzeichnis		217
Anhang		239
Ausführliche Praktikumsvorschrift für die Synthese von Diphenyltrimethylsilylphosphan (1)		239
Berechnung von Gesamtausbeuten bei konvergenten Syntheserouten		242
NMR-Spektren		243
Kristallstrukturdaten		246
Lebenslauf		255
Danksagung		257

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Struktur von TPPTS.	2
Abb. 2:	Ausgewählte Zielverbindung für die Übertragung der Reaktion in den Kilogramm-Maßstab.	2
Abb. 3:	Möglichkeiten zur Synthese von Triarylphosphanen.	5
Abb. 4:	Konventioneller Syntheseweg für 3-(Acetylphenyl)diphenylphosphan.	7
Abb. 5:	Fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung.	7
Abb. 6:	Auswahl der von Andreas Reis im Rahmen seiner Promotion synthetisierten Verbindungen.	8
Abb. 7:	Synthese von 3.	9
Abb. 8:	Schematische Darstellung der Pilotanlage.	10
Abb. 9:	Pilotanlage während der Reaktion.	12
Abb. 10:	Festkörperstruktur von 3.	13
Abb. 11:	Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von 3.	13
Abb. 12:	Synthese von Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ausgehend von 3.	14
Abb. 13:	^1H -NMR-Spektrum von 4.	15
Abb. 14:	^{13}C -NMR-Spektrum von 4.	16
Abb. 15:	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für Triphenylphosphan.	16
Abb. 16:	^1H -NMR-Spektrum von 5.	17
Abb. 17:	^{13}C -NMR-Spektrum von 5.	18
Abb. 18:	Festkörperstruktur von 5.	18
Abb. 19:	Kettenstruktur zwischen Molekülen von 5.	19
Abb. 20:	Synthese von 7.	20
Abb. 21:	Festkörperstruktur von 7.	20
Abb. 22:	Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von 7.	21
Abb. 23:	^1H -NMR-Spektrum von 9.	22
Abb. 24:	^{13}C -NMR-Spektrum von 9.	23
Abb. 25:	Versuche zur Synthese von 3-Guanidinopropyl- 1-phosphonsäurediethylester.	23
Abb. 26:	Festkörperstruktur von 3-Aminopropyl-1-phosphonsäure- monoethylester.	24
Abb. 27:	Festkörperstruktur von 10.	25

Abb. 28:	Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von 10.	25
Abb. 29:	^1H -NMR-Spektrum von 12.	26
Abb. 30:	^{13}C -NMR-Spektrum von 12.	27
Abb. 31:	^{31}P -NMR-Spektrum von 12.	28
Abb. 32:	Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von 13.	28
Abb. 33:	Synthese von 14.	29
Abb. 34:	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 14.	30
Abb. 35:	IR-Spektrum von 14.	31
Abb. 36:	Kommerziell relevante Pharmastoffe als Zielverbindungen für die N-C-Kupplung.	33
Abb. 37:	Modifizierte Ullmann-Kupplung und Buchwald-Hartwig-Kupplung.	34
Abb. 38:	Von Miller und Furin durchgeführte Reaktionen mit Hexamethyldisilazan und polyfluorierten Aromaten.	36
Abb. 39:	Katalysezyklus der fluoridkatalysierten Amin-Aryl-Kupplung.	40
Abb. 40:	Ankergruppen für die Anbindung von Molekülen auf Oberflächen.	48
Abb. 41:	Acetica®-Prozess für die Carbonylierung von Methanol.	49
Abb. 42:	Mögliche Anbindungsmodi von Phosphonsäuren an Titandioxidoberflächen.	52
Abb. 43:	Modell der von Luschtinetz als stabilsten ermittelten Struktur für die Adsorption von H_3PO_3 auf Anatas (101).	53
Abb. 44:	Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Kupplung.	56
Abb. 45:	Von Dufaud <i>et al.</i> immobilisierter Ligand für die Suzuki-Miyaura-Kupplung.	57
Abb. 46:	Katalysezyklus der Hydrierung von Alkenen mit dem Wilkinson-Katalysator.	58
Abb. 47:	Von Blümel <i>et al.</i> immobilisierter Wilkinson-Komplex.	59
Abb. 48:	Verknüpfung eines Linkers mit Triphenylphosphan über die Bildung eines Pyrimidinrings.	60
Abb. 49:	Verknüpfung eines Linkers mit Triphenylphosphan über die Bildung eines Amids.	60
Abb. 50:	Retrosynthese für einen Triphenylphosphanliganden mit Phosphonsäureesterankergruppe.	61
Abb. 51:	Synthese von 32.	62
Abb. 52:	Synthese von 34 mittels Arbuzov-Reaktion.	62

Abb. 53:	^1H -NMR-Spektrum von 34.	63
Abb. 54:	^{13}C -NMR-Spektrum von 34.	64
Abb. 55:	Synthese eines primären Amins mittels Delépine-Reaktion.	65
Abb. 56:	Synthese eines primären Amins mittels Gabriel-Synthese nach der Ing-Manske Variante.	65
Abb. 57:	Staudinger-Reaktion mit anschließender Hydrolyse.	66
Abb. 58:	Synthese von 36.	67
Abb. 59:	^1H -NMR-Spektrum von 36.	67
Abb. 60:	Synthese von 33.	68
Abb. 61:	Struktur von DCC und EDC.	68
Abb. 62:	Verknüpfung von 33 und 36 zu Verbindung 37.	69
Abb. 63:	^1H -NMR-Spektrum von 37.	70
Abb. 64:	^{31}P -NMR-Spektrum von 37.	71
Abb. 65:	^{13}C -NMR-Spektrum von 37.	71
Abb. 66:	Aromatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 37.	72
Abb. 67:	Festkörperstruktur von 37.	73
Abb. 68:	Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von 37.	73
Abb. 69:	Vollständige Syntheseroute von 37.	74
Abb. 70:	Aufbau und Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle.	77
Abb. 71:	Von Maillet synthetisierter Bipyridinligand.	78
Abb. 72:	Modifikationen von Titandioxid: Rutil, Anatas und Brookit.	79
Abb. 73:	Synthese von 38.	80
Abb. 74:	^1H -NMR-Spektrum von 38.	81
Abb. 75:	^{31}P -NMR-Spektrum von 38.	82
Abb. 76:	Aromatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 38.	82
Abb. 77:	^{31}P -NMR Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	83
Abb. 78:	Synthese des Hybridmaterials 39.	84
Abb. 79:	Stickstoffsorptionsisothermen von AEROXIDE® TiO_2 P90.	85
Abb. 80:	Stickstoffsorptionsisothermen von 39.	85
Abb. 81:	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von 39.	86
Abb. 82:	TEM-Aufnahmen von 39.	86
Abb. 83:	Thermogravimetrische Analyse von 39.	87

Abb. 84:	IR-Spektrum von 39.	88
Abb. 85:	Ausschnitt aus den IR-Spektren von 39 und 38.	89
Abb. 86:	Ausschnitt aus den DRIFT-Spektren von 39 und 38.	90
Abb. 87:	³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von 39.	91
Abb. 88:	¹³ C-CP-MAS-NMR-Spektrum von 39.	92
Abb. 89:	IR-Spektren von 39.	95
Abb. 90:	AEROXIDE® TiO ₂ P90 und 39.	95
Abb. 91:	TEM-Aufnahmen von 39 (nach 1. Lauf).	96
Abb. 92:	Hydrolyse von 37 mit Hilfe von Trimethylbromsilan.	99
Abb. 93:	¹ H-NMR-Spektrum von 40.	99
Abb. 94:	³¹ P-NMR-Spektrum von 40.	100
Abb. 95:	Immobilisierung und Stabilität von 37 und 40 auf verschiedenen Trägermaterialien.	102
Abb. 96:	Modifikationen von Zirkoniumdioxid: monoklin, tetragonal und kubisch.	103
Abb. 97:	Anbindung von Clearfil Ceramic Primer (Kuraray Dental) auf Metalloxiden.	105
Abb. 98:	Beispiele aus der Literatur für bereits in Zirkoniumphosphonat- Hybridmaterialien eingebaute Komplexe.	105
Abb. 99:	Synthese von 41.	108
Abb. 100:	¹ H-NMR-Spektrum von 41.	108
Abb. 101:	¹³ C-NMR-Spektrum von 41.	109
Abb. 102:	³¹ P-NMR-Spektren von 41 in verschiedenen Lösungsmitteln.	110
Abb. 103:	<i>cis</i> - und <i>trans</i> -Konfiguration von 41.	110
Abb. 104:	Synthese des Hybridmaterials 42.	112
Abb. 105:	Stickstoffsorptionsisothermen von ZrO ₂	113
Abb. 106:	Stickstoffsorptionsisothermen von 42.	114
Abb. 107:	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von 42.	114
Abb. 108:	TEM-Aufnahmen von 42.	115
Abb. 109:	Thermogravimetrische Analyse von 42.	116
Abb. 110:	Thermogravimetrische Analyse von ZrO ₂	116
Abb. 111:	IR-Spektrum von 42.	117
Abb. 112:	Ausschnitt aus den IR-Spektren von 42 und 41.	118
Abb. 113:	³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von 42.	118
Abb. 114:	¹³ C-CP-MAS-NMR-Spektrum von 42.	119

Abb. 115: Filtrationsexperiment und Reaktionsverlauf für die Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 42 als Katalysator.	122
Abb. 116: IR-Spektren von 42.	125
Abb. 117: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von 42 (nach 1. Lauf).	126
Abb. 118: ZrO_2 und 42.	126
Abb. 119: TEM-Aufnahmen von 42 (nach 1. Lauf).	127
Abb. 120: Kristallstruktur von Maghemit.	128
Abb. 121: Beispiele aus der Literatur für direkt auf Eisenoxidnanopartikeln immobilisierte Verbindungen.	129
Abb. 122: Synthese des Rhodiumkomplexes 43.	130
Abb. 123: ^1H -NMR-Spektrum von 43.	131
Abb. 124: ^{31}P -NMR-Spektrum von 43.	132
Abb. 125: ^{13}C -NMR-Spektrum von 43.	132
Abb. 126: Synthese des Katalysators 45.	133
Abb. 127: Stickstoffsorptionsisothermen von 42.	134
Abb. 128: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von 45.	135
Abb. 129: TEM-Aufnahmen von 45.	135
Abb. 130: Katalysator 45.	136
Abb. 131: In Isopropanol suspendierter Katalysator 45 und magnetische Abtrennung.	136
Abb. 132: Thermogravimetrische Analyse von 45.	137
Abb. 133: IR-Spektrum von 45.	137
Abb. 134: Ausschnitt aus den IR-Spektren von 45 und 43.	138
Abb. 135: IR-Spektren von 45.	140
Abb. 136: TEM-Aufnahmen von 45 (nach 1. Lauf).	141
Abb. 137: Filtrationsexperiment und Reaktionsverlauf für die Hydrierung von Cyclohexenon mit 45.	143
Abb. 138: Bereits synthetisierte 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoyl-amino]propyl-derivate.	145
Abb. 139: Synthese von 47.	146
Abb. 140: Synthese von 48.	146
Abb. 141: ^{13}C -NMR-Spektrum von 48.	147
Abb. 142: Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 48.	148
Abb. 143: Synthese von 51.	149
Abb. 144: ^{13}C -NMR-Spektrum von 50.	150

Abb. 145: Synthese von Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ausgehend von 3.	153
Abb. 146: Fluoridkatalysierte Amin-Aryl-Kupplung.	154
Abb. 147: Syntheseroute von 37 in verkürzter Darstellung.	155
Abb. 148: Synthese der Komplexe und Hybridmaterialien.	156
Abb. 149: Herstellung von Metallphosphonat-Hybridmaterialien über Sol-Gel-Verfahren.	158
Abb. 150: Aus zwei Sequenzen bestehende konvergente Syntheseroute.	242

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Einfluss von elektronenziehenden Gruppen auf die <i>N</i> -Arylierung von Trimethylsilylimidazol mit Arylfluoriden bei Raumtemperatur.	38
Tab. 2:	<i>N</i> -Arylierung von Trimethylsilylimidazol mit Arylfluoriden.	39
Tab. 3:	<i>N</i> -Arylierung von Trimethylsilylimidazol mit Arylfluoriden: Kontrollexperimente.	41
Tab. 4:	Reaktionen von Arylfluoriden mit verschiedenen Nukleophil-Vorstufen.	43
Tab. 5:	Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Katalyse.	45
Tab. 6:	Isoelektrische Punkte für SiO ₂ und einige ausgewählte Metalloxide.	50
Tab. 7:	Immobilisierung von 38 auf Titandioxid.	83
Tab. 8:	Charakterisierungsdaten von AEROXIDE® TiO ₂ P90 und 39.	84
Tab. 9:	Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 39 als Katalysator: Recyclingexperimente (Waschschritte mit Methanol und Dichlormethan).	94
Tab. 10:	Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 39 als Katalysator: Recyclingexperimente (Waschschritte mit Diethylether).	97
Tab. 11:	Immobilisierung und Stabilität der Phosphonsäure 40 auf verschiedenen Metalloxiden.	101
Tab. 12:	Immobilisierung und Stabilität des Phosphonsäureesters 37 auf verschiedenen Metalloxiden.	101
Tab. 13:	Koeffizienten A und B für <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomere von Palladiumkomplexen der Zusammensetzung PdCl ₂ L ₂	111
Tab. 14:	Chemische Verschiebungen für die <i>trans</i> - und <i>cis</i> -Isomere sowie experimentelle berechnete Werte für $\Delta\delta P$ von 41.	111
Tab. 15:	Charakterisierungsdaten von ZrO ₂ und 42.	113
Tab. 16:	Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 42 als Katalysator: Recyclingexperimente. .	120
Tab. 17:	Kontrollexperimente für die Suzuki-Miyaura-Kupplung.	121
Tab. 18:	Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylhalogeniden mit 42 als Katalysator. . .	123
Tab. 19:	Menge an ausgeblutetem Palladium für 42.	124
Tab. 20:	Charakterisierungsdaten von 45.	134
Tab. 21:	Hydrierung von Cyclohexenon mit 45 als Katalysator: Recyclingexperimente.	139
Tab. 22:	Hydrierung von Alkenen mit 45 als Katalysator.	142
Tab. 23:	³¹ P-NMR-Daten der phosphonsäurefunktionalisierten Liganden und Komplexe.	209

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aromat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl
Bu	Butyl
^t Bu	tert-Butyl
CPK	Corey-Pauling-Koltun
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCU	Dicyclohexylharnstoff
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDC	<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid
Et	Ethyl
EWG	Electronwithdrawing group
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
IEP	isoelektrischer Punkt
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl
MOF	Metal Organic Framework
NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
Ph	Phenyl
PMO	Periodic Mesoporous Organosilica.
ⁱ Pr	Isopropyl
RT	Raumtemperatur
SAP	Supported Aqueous Phase

STM	Scanning Tunneling Microscopy
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SLPC	Supported Liquid Phase Catalysis
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TCT	Cyanurchlorid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TPPTS	Tris(<i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan-Trinatriumsalz
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid

NMR Kernresonanz

δ	chemische Verschiebung in ppm
br	breit
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante in Hz
m	Multiplett
s	Singulett
t	Triplett

IR Infrarot

br	breit
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
w	schwach

Vorbemerkungen

Aufbau und Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel. Im ersten Kapitel wird die Aufgabenstellung dargelegt und näher erläutert. Die folgenden vier Kapiteln bilden den Kern der Arbeit. In diesen werden die eigenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Themen, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, wurde auf eine gemeinsame vorangestellte Einleitung für alle Themengebiete verzichtet. Statt dessen enthält jedes der Hauptkapitel eine eigenständige Einleitung. Im sechsten Kapitel werden alle Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsvorhaben gegeben. Sämtliche Synthesevorschriften, Beschreibungen von Methoden, Charakterisierungsdaten und Angaben zur Analytik finden sich im siebten Kapitel.

Verwendung des Begriffs „Metalloxid“

Um sperrige Satzkonstruktionen zu vermeiden und um die Lesbarkeit des Texts zu verbessern, wurde für diese Arbeit folgende Festlegung getroffen: Mit dem Begriff „Metalloxid“ werden ausdrücklich nur die Oxide von Metallen wie Titan, Zirkonium, Aluminium oder Eisen bezeichnet. Silicium zählt zu den Halbmetallen und seine Sauerstoffverbindungen sind im Rahmen dieser Arbeit ausdrücklich *nicht* gemeint, wenn von Metalloxiden gesprochen wird.

Nummerierung von Strukturen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Nummerierung der Positionen für NMR-Spektren und Festkörperstrukturen nicht immer nach IUPAC. Bei der Verwendung einer abweichenden Nummerierung ist diese aus den abgebildeten Strukturformeln ersichtlich.

Farbgebung in Festkörperstrukturen

Die Farbgebung für die abgebildeten Festkörperstrukturen orientiert sich weitgehend am CPK-Modell. Abweichend davon werden Kohlenstoffatome in grau und Phosphoratome in pink dargestellt. Damit ergibt sich folgende Farbzusordnung: Wasserstoff = weiß, Kohlenstoff = grau, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Phosphor = pink und Schwefel = gelb. In den Festkörperstrukturen der Metalloxide werden Titanatome in hellgrau, Zirkoniumatome in türkis und Eisenatome in braun dargestellt.

1 Motivation und Aufgabenstellung

In einer Zeit, in der die natürlichen Ressourcen knapp werden, rückt die effiziente Nutzung dieser Ressourcen immer mehr in den Blickpunkt. Ein Schlüssel hierfür liegt im Einsatz von katalytischen Verfahren in der Chemie. Bereits heute werden 85 % aller Produkte der Chemischen Industrie mit Hilfe von katalytischen Verfahren hergestellt.^[1] Daher ist die Suche nach neuen, effizienten, katalytischen Reaktionen ein wichtiger Gegenstand der Forschung. Die wachsende Bedeutung dieses Themenbereiches spiegelt sich auch in der Reihe an Nobelpreisen die in den letzten zehn Jahren für Forschungen auf diesem Gebiet vergeben wurden wider.^[2–8] Insbesondere die Auszeichnung im Jahre 2010 für Heck, Negishi und Suzuki für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen hat das Thema in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückt.^[9–11]

In der homogenen Katalyse sind Phosphane eine der am häufigsten eingesetzten Klasse an Liganden für elektronenreiche Übergangsmetalle. Durch die Wahl der passenden Substituenten am Phosphoratom lassen sich die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden auf die jeweiligen Anforderungen abstimmen.^[12,13] Phosphanliganden weisen σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften auf^[13] und werden in einer Reihe von industriell wichtigen katalytischen Reaktionen eingesetzt.^[14] Sie kommen z. B. in Hydroformylierungen,^[15–18] Hydrierungen,^[19–21] C–C-^[22–25] und N–C-Kupplungsreaktionen^[26,27] zum Einsatz.

Das zentrale Problem beim Einsatz von homogenen Katalysatoren in industriellen Verfahren liegt in der Abtrennung des Katalysators. Daher werden für industrielle Anwendungen meist heterogene Katalysatoren bevorzugt.^[28] Eine Vielzahl an Lösungsansätzen wurde in den letzten Jahrzehnten entwickelt, um diese Limitierung zu überwinden. Zu den bekanntesten zählen die Zweiphasenkatalyse^[29–34] und die Immobilisierung von homogenen Katalysatoren auf Trägermaterialien.^[35–41] Ein prominentes Beispiel, bei dem das Problem der Katalysatorabtrennung für Phosphane mit Hilfe der Zweiphasenkatalyse gelöst wurde, ist das Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren.^[42–44] Dabei wird der wasserlösliche Ligand TPPTS (Abbildung 1) in einem rhodiumhaltigen Katalysatorsystem für die Hydroformylierung von Propen eingesetzt.

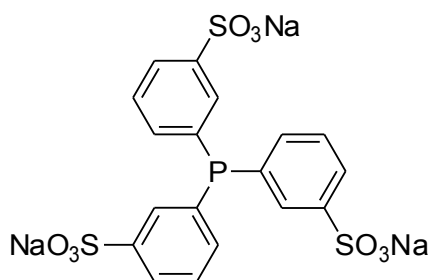


Abb. 1: Struktur von TPPTS.^[43]

Zentrales Thema im Arbeitskreis Thiel ist die Synthese von Liganden und deren Einsatz in der Katalyse. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf Pyrazol- und Phosphanliganden.^[45–50] Um den präparativen Aufwand bei der Herstellung von Phosphanliganden zu verringern, wurde von Andreas Reis in seiner Dissertation ein neuartiges Verfahren für die Synthese von Triarylphosphanen mittels Fluoridkatalyse entwickelt („Fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung“).^[51] Zusammen mit einem Industriepartner sollte dieses Verfahren kommerziell vermarktet werden. Um die Verwertungschancen zu verbessern, war eine Weiterentwicklung des Verfahrens notwendig. In einem Forschungs- und Entwicklungsvertrag wurden daher verschiedene Entwicklungsziele festgelegt. Aus diesen Entwicklungszielen ergaben sich die Aufgabenstellungen für die ersten zwei Teile der vorliegenden Arbeit.

Das Ziel im ersten Teil dieser Arbeit war es, die Katalyse in einen größeren Maßstab zu übertragen und damit die Verlässlichkeit des Verfahrens auch für größere Ansätze zu demonstrieren (Scale-Up). Dazu sollte 1 kg der in Abbildung 2 gezeigten Zielverbindung synthetisiert werden.

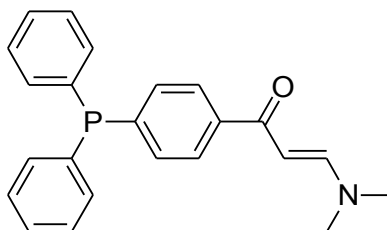


Abb. 2: Ausgewählte Zielverbindung für die Übertragung der fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung in den Kilogramm-Maßstab.

Diese Zielverbindung sollte zugleich als „Plattformchemikalie“ die Synthese von Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ermöglichen. Ausgehend von der dargestellten Verbindung sollte eine Substanzbibliothek aufgebaut werden. Eine weitere Aufgabe liegt in der Syn-

these von mit entsprechenden Linkern versehenen Pyrimidinderivaten, die für eine Anbindung auf Oberflächen oder die Zweiphasenkatalyse geeignet sind.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Übertragung der entwickelten fluoridkatalysierten Kupplung auf die Knüpfung von Amin-Aryl-Bindungen. Dies sollte zu einer erheblichen Verbesserung der Vermarktungschancen des Verfahrens führen, da *N*-Aryl-heterocyclen als Strukturmotiv in einer Vielzahl an Pharmazeutika vorkommen.^[52–56]

Der dritte und größte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Immobilisierung von Komplexen auf Metalloxiden mit dem Ziel, dadurch die Katalysatorabtrennung wesentlich zu vereinfachen. Metalloxide wurden bisher kaum als Trägermaterial für die Anbindung von homogenen Katalysatoren eingesetzt. Der Großteil der vorhandenen Literatur beschäftigt sich mit der Immobilisierung auf Polymeren oder Kieselgel. Daher stellen Metalloxide als Trägermaterialien ein interessantes Forschungsfeld dar.

Um eine Anbindung auf diese Materialien zu ermöglichen, sollten mit Hilfe der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung Triphenylphosphanliganden mit Phosphonsäureankergruppen synthetisiert werden. Die nächsten Aufgabenschritte bestanden in der Komplexierung der Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallen und der anschließenden Immobilisierung dieser Verbindungen auf Metalloxidoberflächen. Die so erhaltenen Hybridmaterialien sollten schließlich auf ihre Anwendung in der Katalyse getestet werden.

2 Scale-Up und Derivatisierung für die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung

2.1 Einleitung

2.1.1 Etablierte Methoden zur Synthese von Triarylphosphanen

Für die Synthese von Triarylphosphanen finden vor allem zwei Synthesewege Anwendung. Zum einen kann man Phosphorhalogenide mit metallierten Aromaten umsetzen (Abbildung 3, Syntheseweg a).^[57-60] Dabei reagiert ein Kohlenstoffnukleophil mit einer elektrophilen Phosphorhalogenverbindung. Als Kohlenstoffnukleophile werden meist Alkalimetall- oder Grignardverbindungen eingesetzt. Grignardverbindungen können durch die Umsetzung von Magnesium mit Arylhalogeniden recht einfach hergestellt werden. Diese werden ohne Isolierung direkt weiter mit Phosphorhalogeniden umgesetzt, um die P-C-Bindung zu knüpfen. Auf diesem Weg lassen sich auch sehr gut Triarylphosphane, bei denen das Phosphoratom mehrfach mit funktionalisierten Aromaten substituiert ist, aufbauen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass alle Edukte mit den metallorganischen Reagenzien kompatibel sein müssen. So werden z. B. Carbonylgruppen nicht toleriert, da diese mit Grignardverbindungen zu tertiären Alkoholen reagieren.^[61]

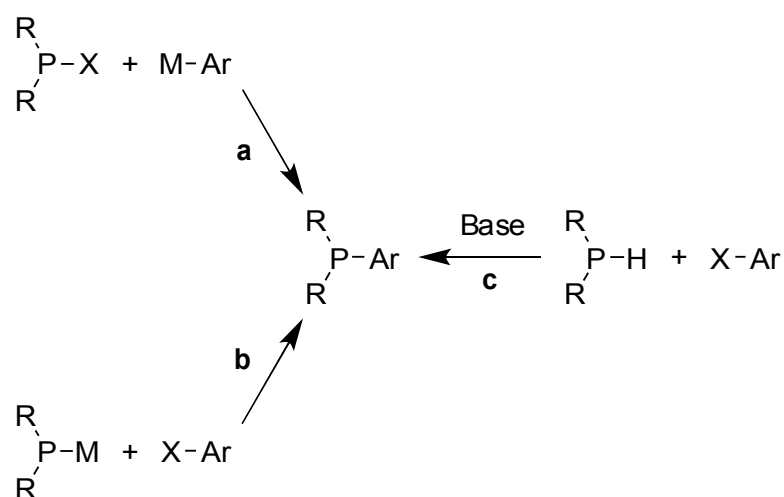


Abb. 3: Möglichkeiten zur Synthese von Triarylphosphanen.

Beim zweiten häufig eingesetzten Syntheseweg werden Alkaliphosphide mit Arylhalogeniden umgesetzt um die P–C-Bindung zu knüpfen (Abbildung 3, Syntheseweg b).^[62–65] Im Unterschied zum vorherigen Weg sind die Polaritäten jetzt genau umgekehrt. Die Phosphorverbindung reagiert als Nukleophil und greift den elektrophilen Aromaten an.

Um die Alkaliphosphide für Syntheseweg b zu generieren geht man von den entsprechenden Wasserstoff-substituierten Phosphanen aus. Diese werden durch den Einsatz von Alkalimetallen (Natrium oder Kalium) oder metallorganischen Reagenzien (z. B. Butyllithium) deprotoniert. Da die Alkaliphosphide sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind, ist die Herstellung dieser Verbindungen oft schwierig. Zudem ist die Knüpfung mehrerer P–C-Bindungen auf diesem Weg nur schrittweise möglich. Auch für diesen Syntheseweg müssen die eingesetzten Substrate mit starken Basen und Nukleophilen kompatibel sein.

Neben dem Einsatz von Alkaliphosphiden, besteht auch die Möglichkeit das Phosphan erst *in situ* zu deprotonieren (Abbildung 3, Syntheseweg c). Von der Arbeitsgruppe um Stelzer wurden in den letzten 25 Jahren eine Methode entwickelt, bei der Wasserstoff-substituierte Phosphane mit Basen (z. B. KOH, K₂CO₃ oder KO^tBu) in aprotischen Lösungsmitteln (z. B. DMF, DMSO oder DME) deprotoniert werden und direkt in einer nukleophilen Substitution mit Arylhalogeniden umgesetzt werden können.^[66–74] Da es sich um eine S_NAr-Reaktion handelt, reagieren Arylfluoride bevorzugt. Auf diesem Weg können auch mehrere P–C-Bindungen in einem Reaktionsschritt geknüpft werden.

Auch hier wird durch die Reaktionsbedingungen (superbasisches Medium) die Wahl der einsetzbaren Edukte eingeschränkt. Zudem können wegen des freiwerdenden Wassers keine wasserempfindlichen Verbindungen eingesetzt werden. Für den Aufbau von dreifach substituierten Arylphosphanen besteht zudem die Schwierigkeit, dass es sich bei PH₃ um ein sehr toxisches Gas handelt.

Neben den in Abbildung 3 gezeigten Möglichkeiten, besteht zudem noch die Möglichkeit Arylphospane mit Hilfe von palladium-^[75–77] oder nickelkatalysierten^[78] Kupplungsreaktion aufzubauen. Diese Methoden sind aber mit verschiedenen Problemen behaftet und haben bisher keine breite Anwendung gefunden. Zusätzlich zu den hier vorgestellten Methoden gibt es noch eine Vielzahl weiterer Synthesewege um P–C-Bindungen zu knüpfen. Eine gute Übersicht bietet das Standardwerk von Engel und Cohen.^[79]

2.1.2 Fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung

Der Arbeitskreis Thiel beschäftigt sich schon seit einiger Zeit mit der Synthese von Triarylphosphanen. Insbesondere wurden erstmalig Triarylphosphane mit Pyrazolgruppen synthetisiert und als Liganden eingesetzt.^[46,48] Die Herstellung dieser Verbindungsklasse gestaltete sich jedoch recht aufwendig. Als Beispiel für eine typische Reaktionssequenz dient hier die Synthese von 3-(Acetylphenyl)diphenylphosphan, einer Vorstufe für das entsprechende Pyrazolderivat, die in Abbildung 4 dargestellt ist.^[48]

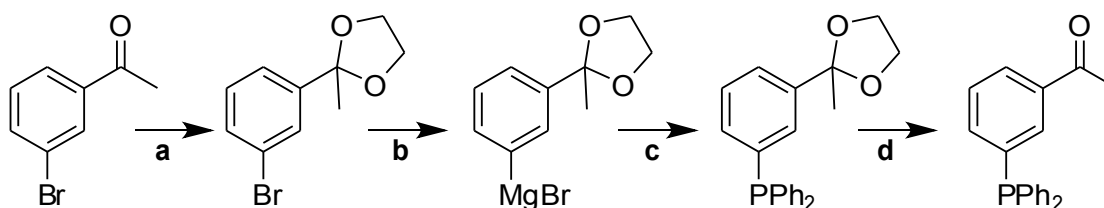


Abb. 4: Konventioneller Syntheseweg für 3-(Acetylphenyl)diphenylphosphan.^[48]
Reagenzien: a) TsOH, Ethylenglykol, Toluol; b) Mg, THF; c) ClPPh₂; d) TsOH, H₂O, THF.

Im ersten Schritt muss die Acetylgruppe geschützt werden, da die Carbonylfunktion ansonsten im nachfolgenden Schritt mit der Grignardverbindung reagieren würde. Das Arylhalogenid wird anschließend mit Magnesium in die Grignardverbindung überführt. Diese wird dann mit Chlordiphenylphosphan gekuppelt und im letzten Schritt wird die Schutzgruppe wieder entfernt.

Um den präparativen Aufwand zu verringern und um die Synthese von Liganden in größeren Maßstäben zu ermöglichen, wurde nach neuen Synthesewegen für Triarylphosphane gesucht. Von Andreas Reis wurde in seiner Promotion ein Verfahren entwickelt, das einige der Nachteile der bisher bekannten Verfahren umgeht.^[51] Insbesondere kann bei diesem Verfahren auf den Schutz von Carbonylgruppen verzichtet werden, da diese unter den Reaktionsbedingungen toleriert werden. Bei dem entwickelten Verfahren werden Trimethylsilylphosphane eingesetzt die unter Verwendung von katalytischen Mengen an Cäsiumfluorid in DMF mit Arylfluoriden umgesetzt werden (Abbildung 5).

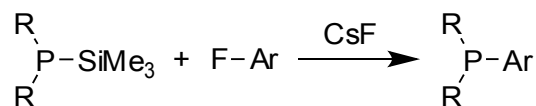


Abb. 5: Fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung.^[51]

Mit dieser Methode kann eine Vielzahl an Triarylphosphanen hergestellt werden. Eine Auswahl der von Andreas Reis im Rahmen seiner Promotion synthetisierten Verbindungen ist in Abbildung 6 gezeigt.

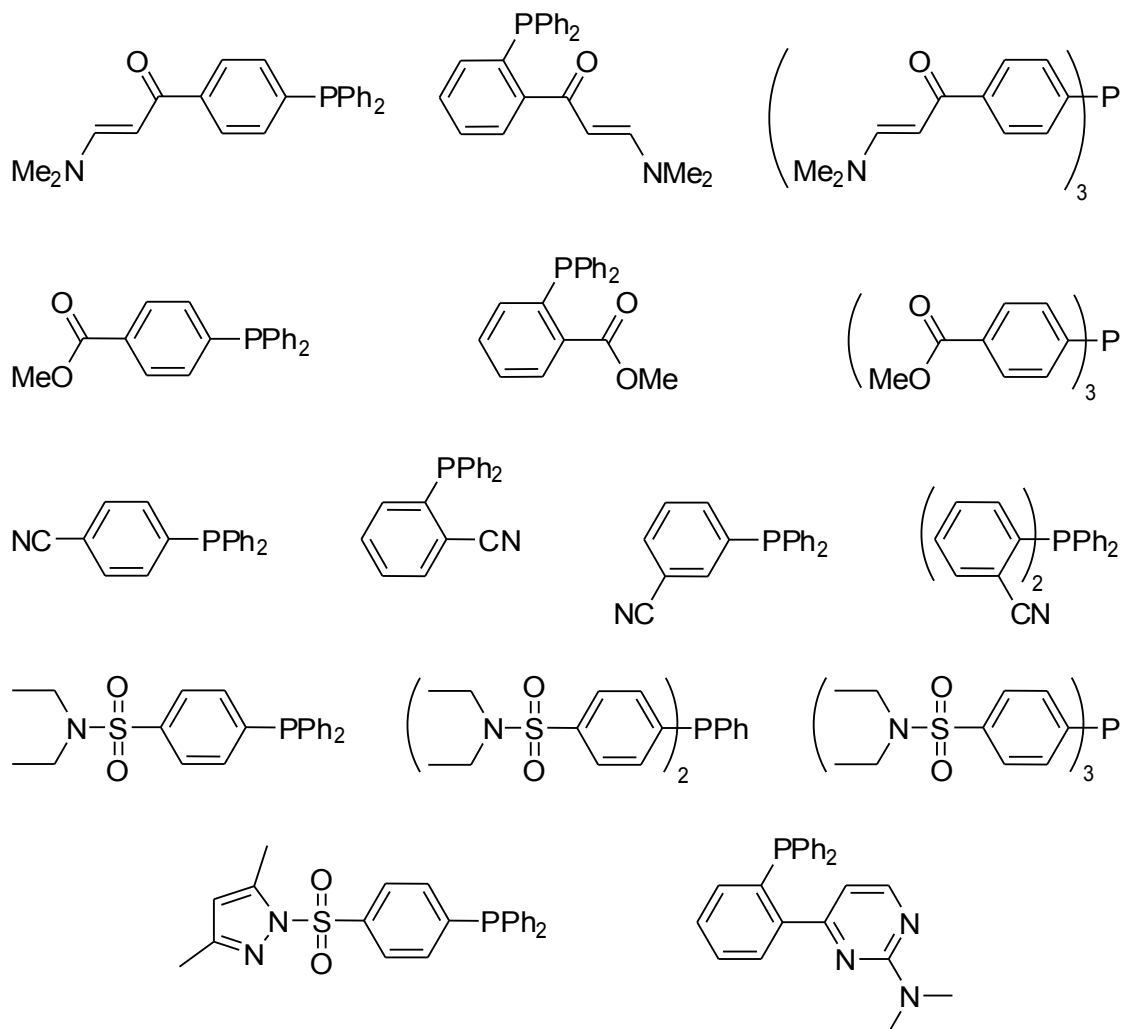


Abb. 6: Auswahl der von Andreas Reis im Rahmen seiner Promotion synthetisierten Verbindungen.^[51]

Um die Kupplung durchführen zu können, muss das Arylfluorid mit einer elektronenziehenden Gruppe funktionalisiert sein. Gruppen mit aciden Protonen oder oxidierenden Eigenschaften werden nicht toleriert.

2.2 Scale-Up – Übertragung der P–C-Kupplung in den Kilogramm-Maßstab

Ein wichtiges Ziel für die Weiterentwicklung der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung war die Übertragung der Reaktionen in einen größeren Maßstab (Scale-Up). Als Modellverbindung sollte 4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan (**3**) in einer Menge von 1 kg hergestellt werden. Dafür waren umfangreiche Vorarbeiten nötig, da in der Arbeitsgruppe Thiel normalerweise nur Synthesen im Maßstab von 0.1–50 g durchgeführt werden.

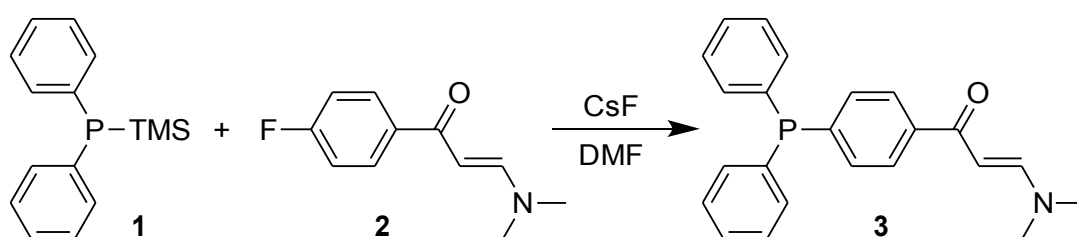


Abb. 7: Synthese von **3**.

Zuerst wurden entsprechende Mengen an Edukten benötigt. Insbesondere die Synthese von Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) ist präparativ aufwendig und kann mit einer normalen Laborausstattung nicht in Ansätzen von beliebiger Größe hergestellt werden. Daher wurde eine Vorschrift erarbeitet, welche die Herstellung dieser Verbindung in mehreren Chargen im Rahmen des Anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums gestattete. Dabei wurde insbesondere das Abfiltrieren des Lithiumchlorids durch einen Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Pentan vereinfacht. Die ausführliche Vorschrift ist im Anhang wiedergegeben. Pro Ansatz kann eine Menge von 160 g an Diphenyltrimethylsilylphosphan hergestellt werden. Fünf Ansätze sind also ausreichend, um die für die Synthese von 1 kg an **3** benötigte Menge von 800 g zu produzieren. Die Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2**) ist präparativ wesentlich einfacher. Die benötigte Menge an Edukt kann in drei Ansätzen, die jeweils ca. 220 g liefern, produziert werden.

Um die Reaktion durchzuführen, wurde ein entsprechend dimensioniertes Reaktionsgefäß benötigt. Eine Addition der Volumina der eingesetzten Edukte und Lösungsmittel ergab, dass ein Volumen von 4 Litern benötigt wurde. Daher wurde ein 4-Liter-Reaktionsgefäß mit Temperiermantel und Bodenablass-Ventil verwendet. Dieses Reaktionsgefäß wurde in einen Rahmen aus Stahlprofilen eingebaut, um einen stabilen Aufbau

zu erhalten. Neben der Durchführung der Reaktion sollte die Pilotanlage auch die Aufarbeitung und Aufreinigung des Produkts ermöglichen. Dazu wurde eine Kolonne mit Glasfüllkörpern gewählt, über die im Gegenstromprinzip der Produktstrom mit Wasser gewaschen werden kann. Die Überführung des Produkts in die Kolonne erfolgte durch einen Überdruck an Stickstoff. Sowohl die Reaktion als auch die Aufarbeitung können in dieser Anlage unter Schutzgas erfolgen. Der Aufbau der Pilotanlage ist in Abbildung 8 dargestellt.

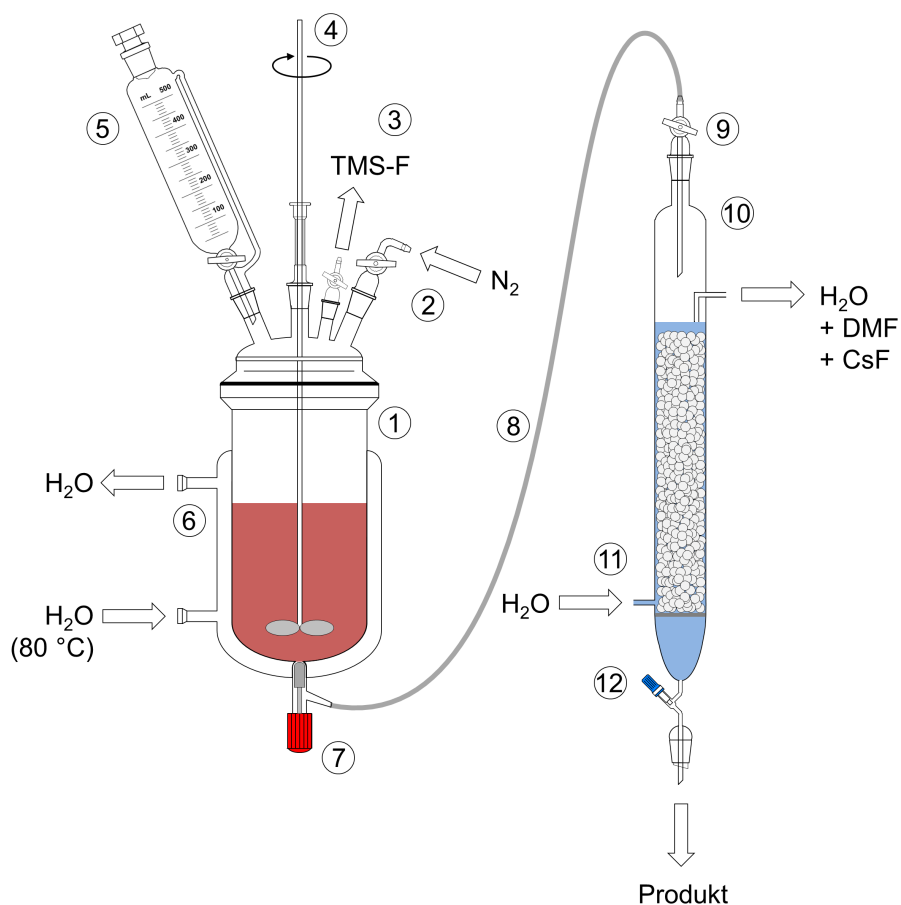


Abb. 8: Schematische Darstellung der Pilotanlage.

Die Anlage besteht aus folgenden Komponenten: (1) 4-Liter-Reaktionsgefäß mit Temperiermantel, (2) Absaugstück mit Hahn für die Einleitung von N_2 , (3) Absaugstück mit Hahn, um freiwerdendes TMS-F entweichen zu lassen, (4) KPG-Rührer aus Teflon, (5) Tropftrichter für die Zugabe von Diphényltrimethylsilan, (6) Anschlüsse zur Temperierung des Reaktionsgefäßes, (7) Auslassventil für Produktstrom, (8) Teflonschlauch zum Transfer des Produktstroms zur Kolonne, (9) Aufsatzstück mit Hahn zur Dosierung des

Produktstroms, (10) Kolonne mit Glasfüllkörpern, (11) Zuführung von Waschwasser im Gegenstrom, (12) Auslassventil für sauberes Produkt.

Als Vortests für die 1-kg-Synthese wurden ein 50-g- und eine 100-g-Testansatz durchgeführt. Ziel war dabei zu überprüfen, ob sich der Maßstab für die Reaktion problemlos durch einfaches Skalieren der Einwaagen vergrößern lassen würde. Außerdem sollt die Aufreinigung mittels der Kolonne getestet werden.

Wie sich in den Vortests zeigte, kann der Maßstab für die Reaktion problemlos vergrößert werden. Die Umsetzung lief auch in den Vortests vollständig und ohne starke Nebenproduktbildung ab. Jedoch zeigte sich, dass die Aufreinigung in der Kolonne über das Waschen im Gegenstromprinzip mehrere Probleme aufwies. Zum einen enthielt das Produkt nach dem Waschen noch beträchtliche Mengen an Verunreinigungen, hauptsächlich DMF. Dies lässt darauf schließen, dass die Durchmischung des von oben in die Kolonne tropfenden Produktstroms mit dem Waschwasser unzureichend war. Um dieses Problem zu lösen, müsste eine effektivere Durchmischung der beiden Phasen erfolgen. Dies ließe sich z. B. durch bewegliche Siebböden oder Rühreinheiten in der Kolonne bewerkstelligen.^[80] Das zweite Problem, das beim Waschen in der Kolonne auftrat bestand darin, dass durch den Sog des Waschwassers große Mengen des Produkts aus der Kolonne geschwemmt wurden. Da mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keine effektive Aufreinigung des Produktstroms in der Kolonne erzielt werden konnte, wurde beschlossen die Aufreinigung konventionell in einem 1-Liter-Scheidetrichter durchzuführen. Alternativ hätte, wenn ein wesentlich größeres Reaktionsgefäß zur Verfügung gestanden hätte, die Produktphase auch im Reaktionsgefäß gewaschen werden können.

Für die Synthese von 1 kg an **3** wurden die folgenden Mengen an Edukten und Lösungsmittel eingesetzt: 94.8 g (624 mmol) Cäsiumfluorid, 593 g (3.07 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2**), 796 g (3.08 mol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) und 600 mL DMF. Die Reaktionsmischung wurde nach der Zugabe **1** noch 1 h weiter bei 80 °C gerührt und anschließend 4.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Da eine Aufarbeitung am selben Tag nicht praktikabel war, wurde diese erst am nächsten Tag durchgeführt. Über Nacht erstarrte das Reaktionsgemisch und bildete einen tief roten Feststoff. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 500 mL Wasser und 2 L Dichlormethan versetzt und solange gerührt, bis sich sämtlicher Feststoff gelöst hatte. Diese Lösung wurde in Portionen von je ca. einem Liter aufgeteilt, die separat aufgearbeitet wurden. Jede Portion wurde dazu dreimal mit 600 mL Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum von

leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Die Pilotanlage zum Zeitpunkt der Zugabe von **1** ist in Abbildung 9 dargestellt.



Abb. 9: Pilotanlage während der Reaktion.

Als Produkt wurde 1036 g eines orangenen Feststoffs erhalten. Das erhaltene Produkt wies noch leichte Verunreinigungen, insbesondere an DMF, auf. Diese konnten aber fast komplett durch Waschen mit Diethylether beseitigt werden. Nach der Großmaßstab-Synthese stellte sich zudem heraus, dass die Umsetzung durch Verunreinigungen im Edukt 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2**) beeinträchtigt wird. Das Produkt wird wesentlich sauberer erhalten, wenn man das Edukt **2** nach der Synthese mehrmals mit Pentan wäscht.

Eine Aufreinigung des Produkts ist auch mittels Kristallisation möglich. Aus Isopropanol kristallisiert **3** in der Form von gelben Plättchen. Dadurch gelang es zum ersten Mal die Verbindung kristallographisch zu untersuchen. Die Festkörperstruktur von Verbindung **3** ist in Abbildung 10 zu sehen. Das Produkt kristallisiert in der Raumgruppe

P-1. Der Torsionswinkel zwischen der planaren Doppelbindung und dem Phenylring beträgt 16.89° . Zwischen dem Phosphor- und dem Stickstoffatom beträgt der Abstand 9.35 \AA .

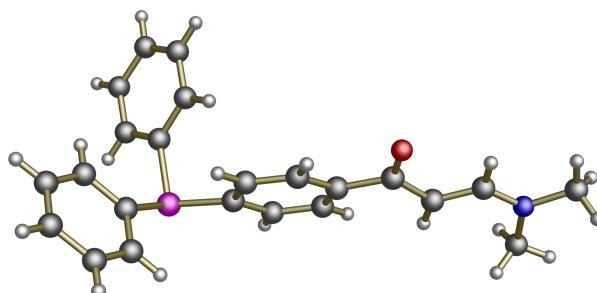


Abb. 10: Festkörperstruktur von **3**.

Zudem kommt es zwischen zwei Molekülen von **3** zur Ausbildung von vier Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 11).

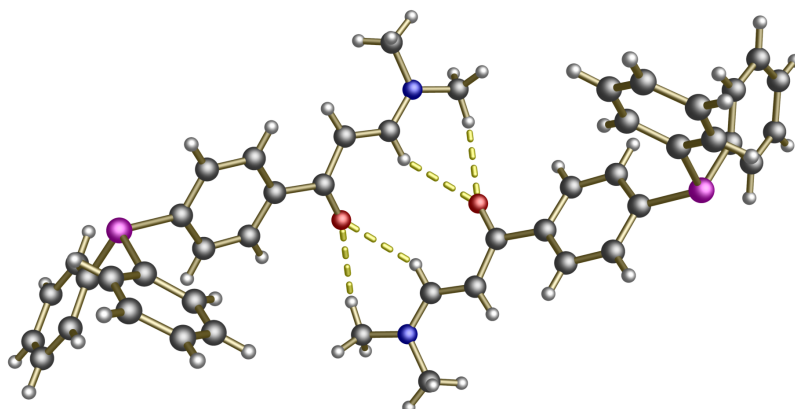


Abb. 11: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von **3**.

Die Carbonylgruppe jedes Moleküls bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und der Doppelbindung aus. Der Abstand $\text{CH}\cdots\text{O}$ beträgt 2.44 \AA für das Kohlenstoffatom der Doppelbindung und 2.56 \AA für das Kohlenstoffatom der Methylgruppe. Damit liegen diese Werte im Bereich der sich auch in der Literatur für Wasserstoffbrücken dieses Typs finden lässt.^[81]

2.3 (4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]-phenyl)diphenylphosphan als Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen

Die im vorherigen Kapitel synthetisierte Verbindung **3** sollte als Ausgangssubstanz für eine Vielzahl an weiteren Derivaten dienen. Als „Plattformchemikalie“ sollte sie insbesondere die Synthese von Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ermöglichen. Im Arbeitskreis Thiel besteht umfangreiche Erfahrung mit Pyrimidin- und Pyrazolverbindungen.^[46,48–50,82–89] Pyrazole sind aufgrund ihrer vielfältigen Synthesemöglichkeiten und einfachen Modifizierbarkeit sehr interessante Liganden.^[90–93] Ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften lassen sich sehr genau auf die jeweiligen Anforderungen abstimmen. Eines der Entwicklungsziele für das Industrieprojekt bestand im Aufbau einer Substanzbibliothek ausgehend von **3**. Dazu sollten insgesamt vier Verbindungen im 100-g-Maßstab synthetisiert werden. Im Rahmen dieser Dissertation sollte dafür die Synthese eines Pyrazolderivats in einem Maßstab von 100 g durchgeführt werden. Außerdem sollten Pyrimidinderivate mit entsprechenden Linkern für die Anbindung an Oberflächen oder die Zweiphasenkatalyse synthetisiert werden. Die Umsetzung von **3** zu entsprechenden Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ist in Abbildung 12 gezeigt.

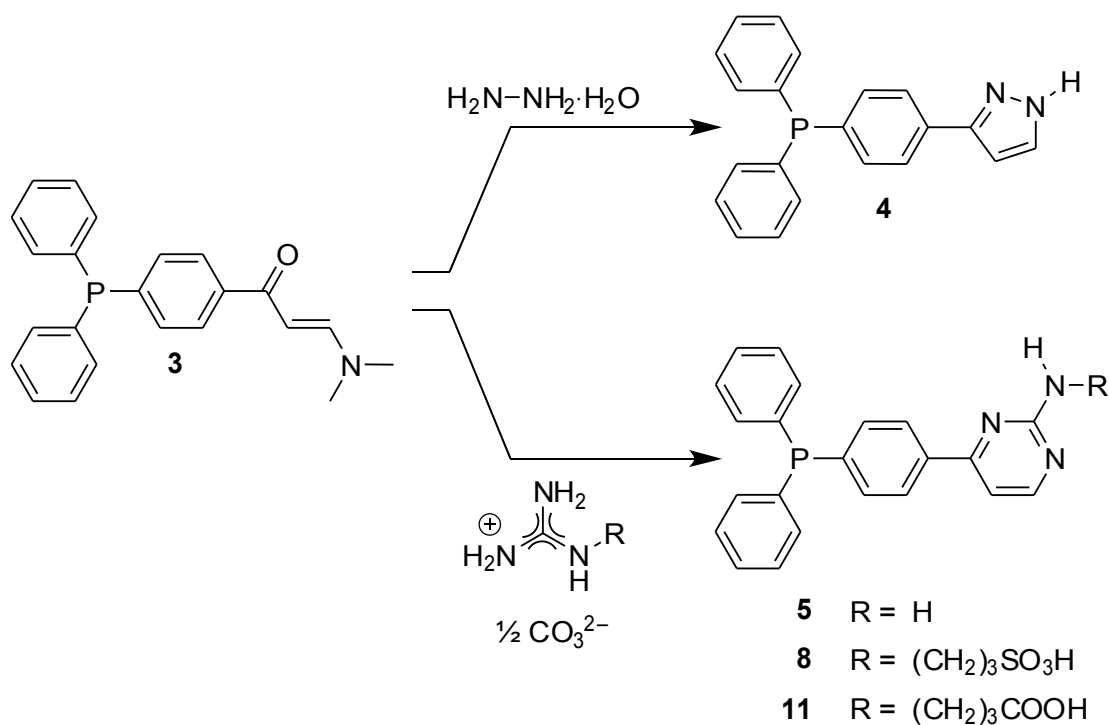


Abb. 12: Synthese von Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ausgehend von **3**.

Die Umsetzung von **3** zu [4-(3-Pyrazolyl)phenyl]diphenylphosphan (**4**) gelang durch Erhitzen mit Hydrazinmonohydrat in Ethanol. Diese Methode zählt zu den Standardmethoden für die Synthese von Pyrazolen und liefert sehr gute Ausbeuten.^[93–95] Für die Synthese von **4** wurde eine Ausbeute von 96 % erzielt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 13 dargestellt.

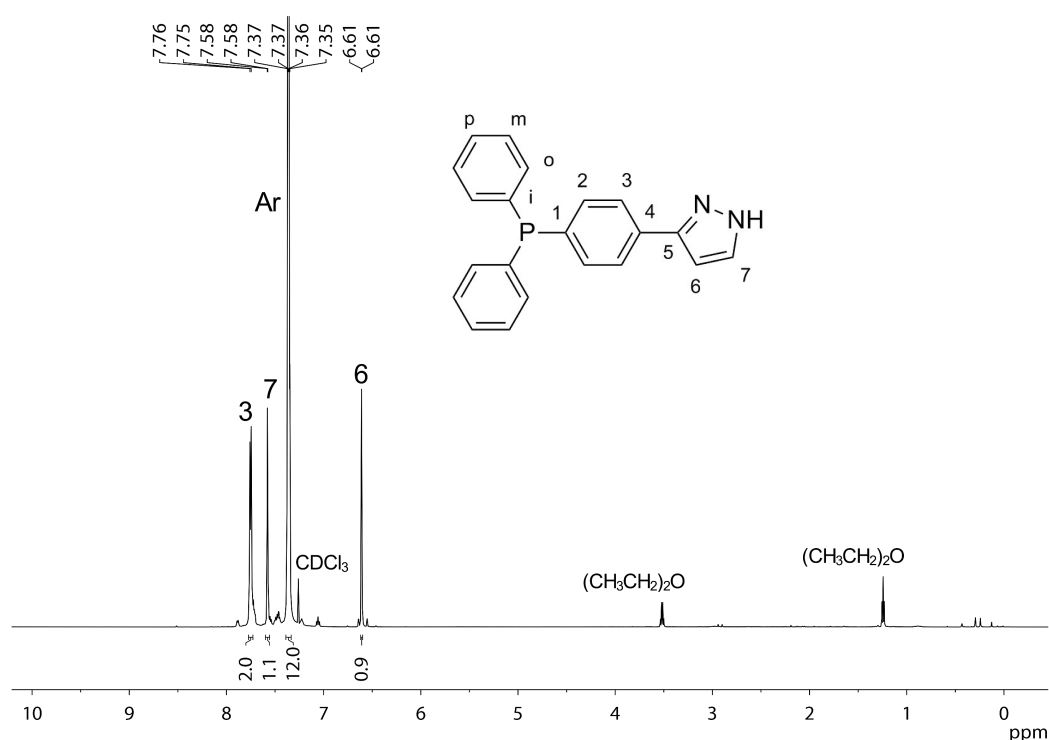


Abb. 13: ¹H-NMR-Spektrum von **4**.

Die Bildung des Pyrazols ist sehr gut an den charakteristischen Signalen mit einer Kopplungskonstante von 2.3 Hz zu erkennen, wobei das Signal bei 7.58 ppm von H-7 und das Signal bei 6.61 ppm von H-6 verursacht wird. Aufgrund der elektronenziehenden Natur des Pyrazols sind die Wasserstoffatome in der H-3-Position zu tieferem Feld verschoben und erscheinen als separates Multiplett.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung erhält man zwei Signale für den Pyrazolring. Zum einen ein breites Signal bei 149.1 ppm, das dem C-5-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann und zum anderen ein scharfes Signal bei 102.9 ppm, welches von C-6 herührt. Die Signale für C-4 und C-7 werden nicht detektiert. Der Grund dafür liegt in der NH-Tautomerie des Pyrazolrings. Dies ist auch die Ursache für die starke Verbreiterung des Signals des C-5-Kohlenstoffatoms. Über die Kopplungskonstanten und Intensitäten der Signale ist eine Zuordnung zu den Kohlenstoffatomen der Phenylringe gut möglich.

Der Signalsatz mit den höheren Intensitäten (Benennung: i, o, m und p) wird von den zwei unsubstituierten Phenyleinheiten verursacht, der Signalsatz mit den niedrigeren Intensitäten (Benennung: 1, 2, 3 und 4) resultiert aus dem mit der Pyrazolgruppe substituierten Benzolring.

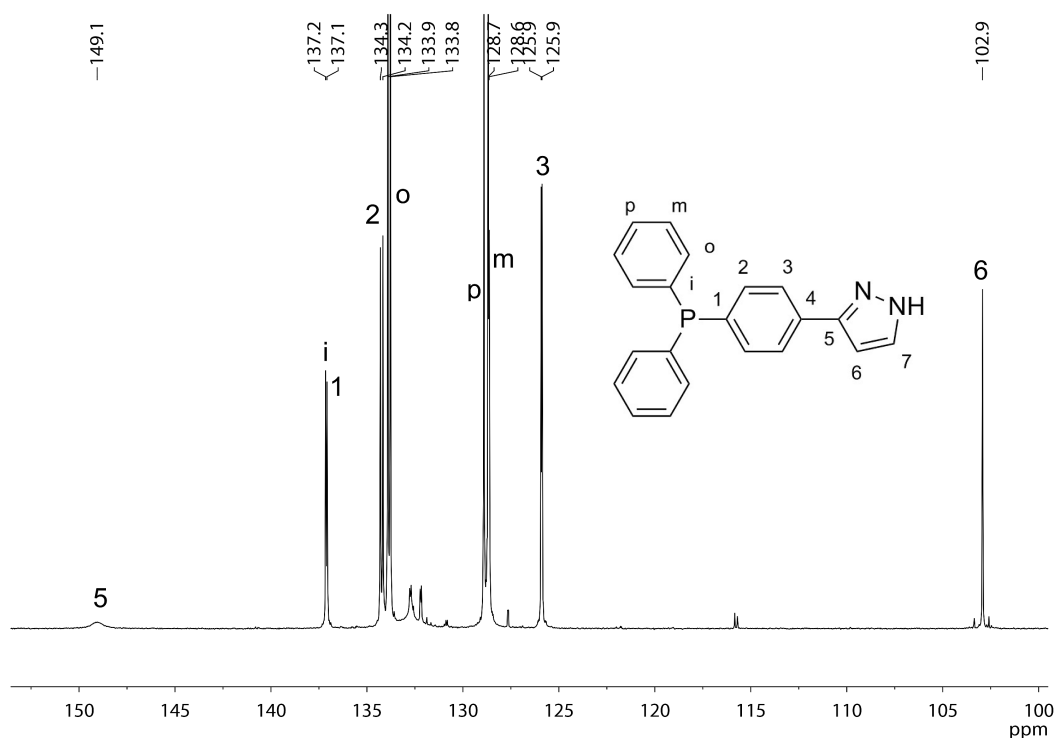


Abb. 14: ^{13}C -NMR-Spektrum von **4**.

In Abbildung 15 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für Triphenylphosphan gezeigt.^[96] Aufgrund der Kopplung zwischen Phosphor und Kohlenstoff kommt es zur Ausbildung von Dubletts mit den angegebenen Kopplungskonstanten.

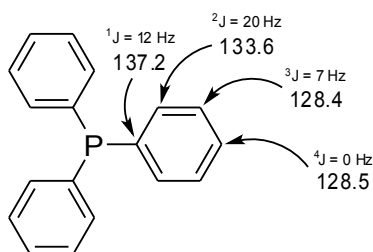


Abb. 15: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für Triphenylphosphan.^[96]

Verbindung **4** weist für die aromatischen Kohlenstoffatome sehr ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf.

Die Synthese des unsubstituierten Pyrimidinderivats **5** wurde durch Umsetzen mit Guanidiniumcarbonat in Ethanol durchgeführt. Dies ist eine häufig verwendete Methode zum Aufbau von Aminopyrimidinen.^[95,97] Zur Aufreinigung wurde die Verbindung durch Protonieren in Wasser gelöst und dann durch Zugabe von 25-prozentiger Ammoniaklösung ausgefällt. Die Verbindung wurde in einer Ausbeute von 85 % erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** ist in Abbildung 16 gezeigt.

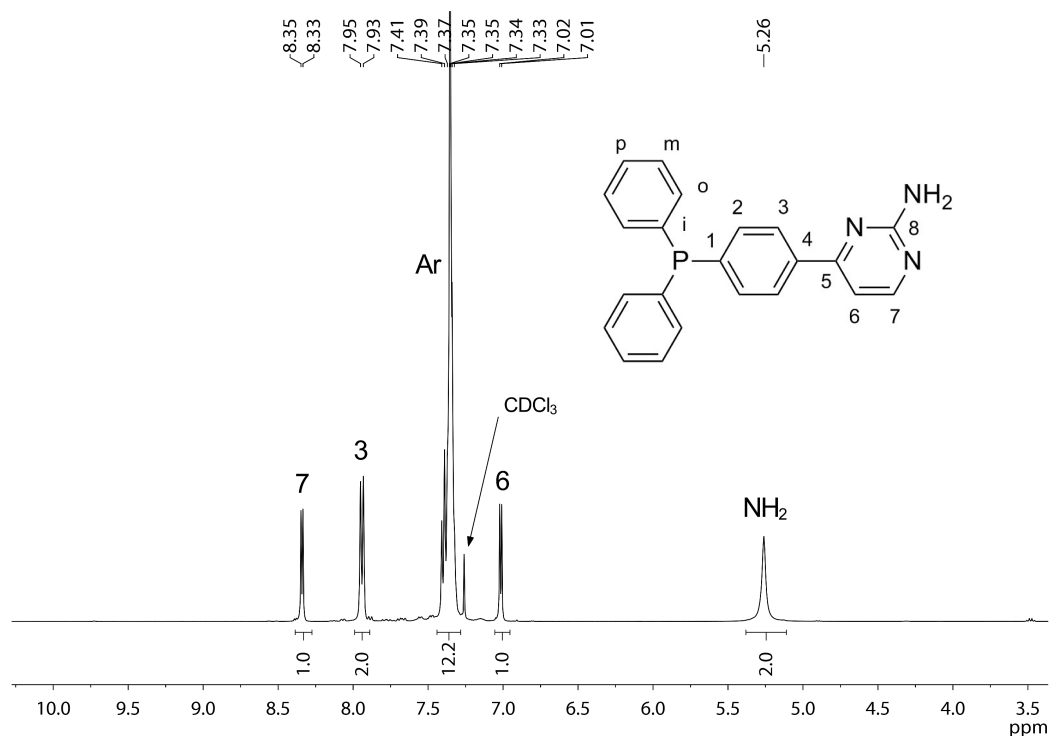


Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum von **5**.

Ähnlich wie beim Pyrazolring finden sich auch für die Protonen am Pyrimidinring zwei Signale, wovon eines tieffeld- (H-7 bei 8.34 ppm) und das andere hochfeldverschoben (H-6 bei 7.02 ppm) ist. Die Kopplungskonstante für diese Peaks beträgt 5.2 Hz. Die Aminfunktion erscheint als breites Singulett bei 5.26 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindungen zeigt für die Kohlenstoffatome des Pyrimidinrings vier Signale bei 165.0 (C-5), 163.4 (C-8), 158.8 (C-7), und 107.7 (C-6) ppm. Die Phenylprotonen weisen das für Triphenylphosphan charakteristische Muster aus Signalintensitäten und Kopplungskonstanten auf.

Durch den entschirmenden Effekt des Pyrimidinrings wird das C-4-Kohlenstoffatom im Vergleich zu C-p zu tieferem Feld verschoben.

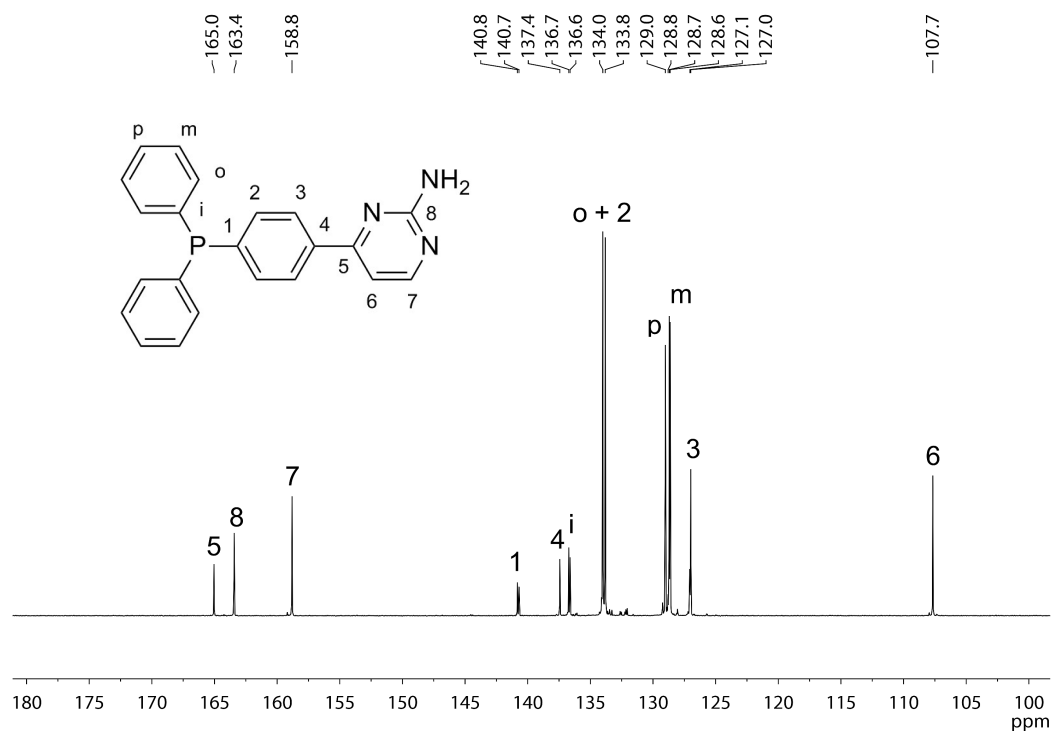


Abb. 17: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5.

Durch Abdampfen einer gesättigten Isopropanollösung wurden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten (Abbildung 18). Die Verbindung ist in Bezug auf die beiden unsubstituierten Phenylgruppen fehlgeordnet. Diese Fehlorderungen werden in den folgenden Abbildungen nicht gezeigt, um die Darstellung der Strukturen übersichtlicher zu gestalten.

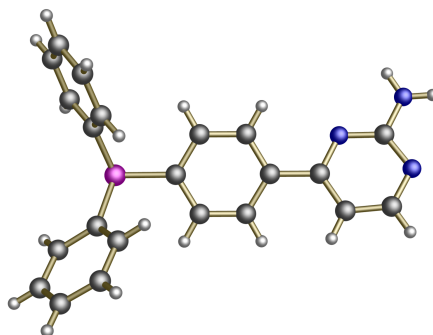


Abb. 18: Festkörperstruktur von 5.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C2/c und bildet dabei über Wasserstoffbrückenbindungen eine Kettenstruktur zwischen den Pyrimidineinheiten aus (Abbildung 19). Der Abstand $\text{NH}\cdots\text{N}$ beträgt 2.08–2.15 Å, was einen typischen Wert für eine solche Wasserstoffbrückenbindung darstellt.^[81] Der Torsionswinkel zwischen dem Pyrimidin- und dem Phenylring beträgt 24.23°.

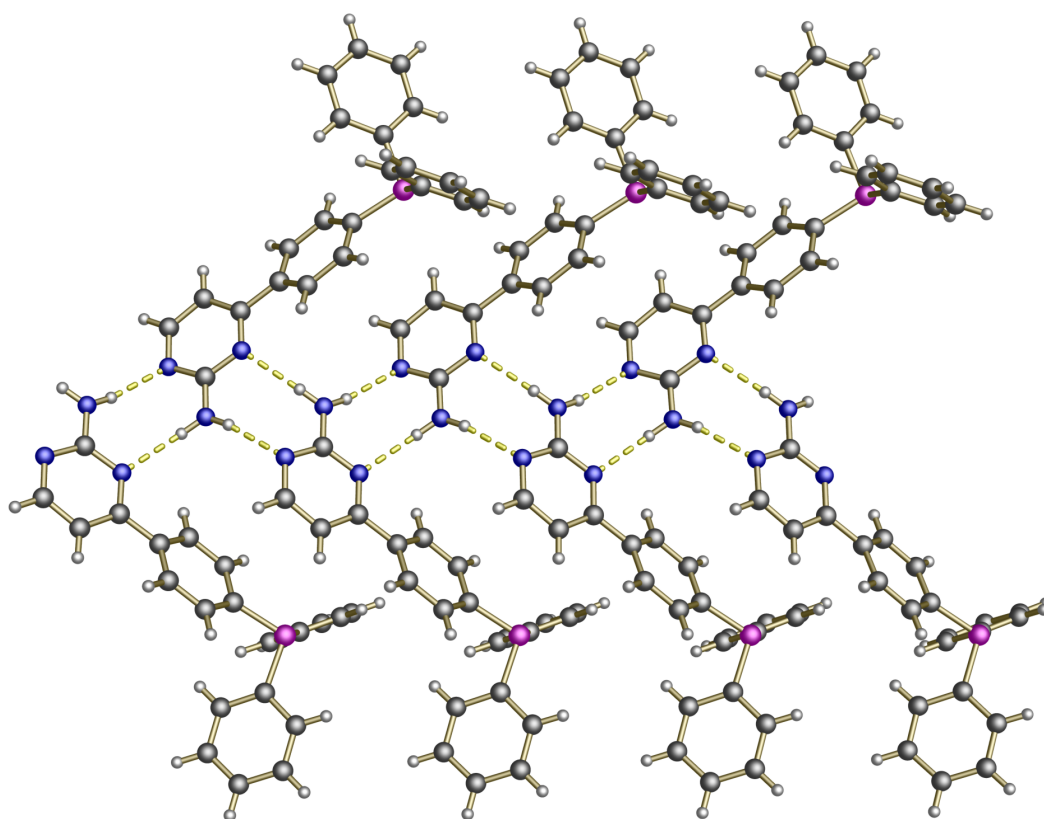


Abb. 19: Kettenstruktur zwischen Molekülen von 5.

Um Pyrimidinderivate mit Linkern synthetisieren zu können, mussten zuerst die entsprechenden Amine hergestellt werden. Die Amine können anschließend zu Guanidinen umgesetzt werden. Diese lassen sich dann unter Ringschluss mit **3** zu den Pyrimidin-derivaten umsetzen. Als erstes sollte ein Triphenylphosphanligand mit Sulfonsäurelinker funktionalisiert werden. Wie Lei Wang gezeigt hatte, können diese Verbindungen für die Immobilisierung mittels ionischer Anbindung genutzt werden.^[98] Außerdem ist diese Verbindung auch für die Zweiphasenkatalyse interessant.

Der Syntheseweg für 3-Guanidinopropan-1-sulfonsäure (**7**) ist in Abbildung 20 dargestellt. Für die Synthese des Amins **6** wurde von Lei Wang bereits eine optimierte Vorschrift auf Basis eines Patents^[99] entwickelt.^[98] Dabei erfolgt die Synthese von

3-Aminopropan-1-sulfonsäure (**6**) ausgehend von 1,3-Propansulton durch Ringöffnung mit Ammoniakwasser. Mittels dieser Vorschrift wurde das Amin **6** in einer Ausbeute von 81 % erhalten.

Eine gebräuchliche Methode zur Synthese von Guanidinen aus Alkylaminen ist die Umsetzung mit 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat.^[100] Durch diese Reaktion konnte 3-Guanidinopropan-1-sulfonsäure (**7**) synthetisiert werden.

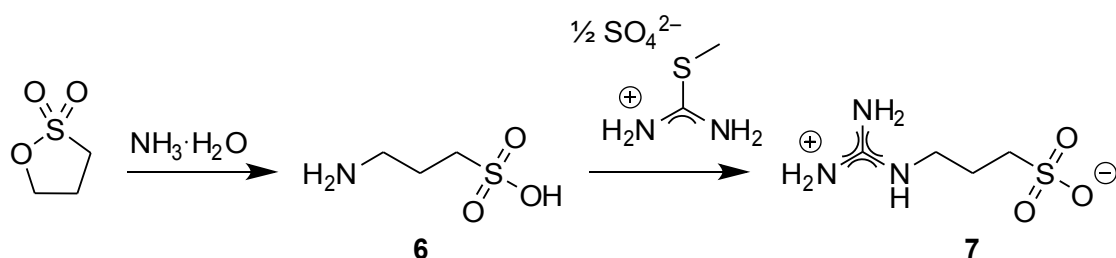


Abb. 20: Synthese von **7**.

Das Rohprodukt enthielt noch beträchtliche Mengen der Ausgangsverbindung und zudem Zersetzungsprodukte des Isothioharnstoffs. Durch mehrfache Kristallisation in Ethanol/Wasser konnte die Verbindung aufgereinigt werden. Es wurde eine Ausbeute von 59 % erzielt. Die farblosen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. In Abbildung 21 ist die Festkörperstruktur von Verbindung **7** dargestellt.

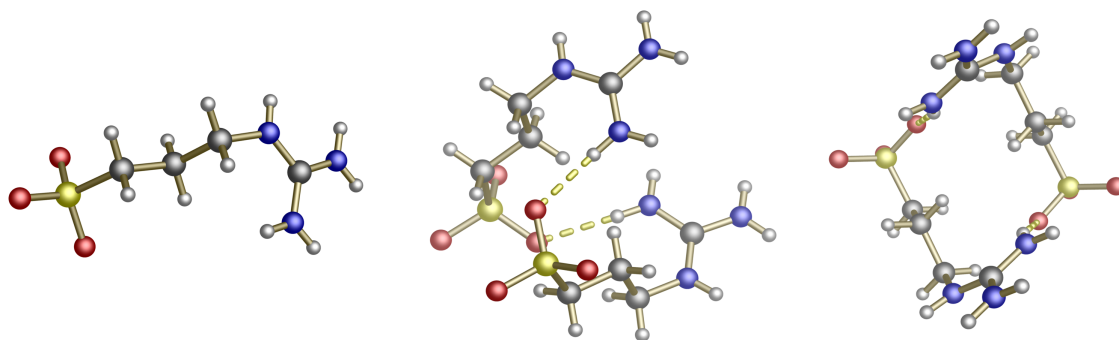


Abb. 21: Festkörperstruktur von **7** (links), zwei über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Moleküle von **7** (mitte) und rautenförmige Struktur dieser Einheit in der ab-Ebene bei Blickrichtung entlang der c-Achse (rechts).

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Fdd2. Zwei Einheiten von **7** sind dabei über zwei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft und bilden so eine Art Dimer (Abbildung 21 mitte). Diese Einheiten formen, entlang der c-Achse gesehen, eine rautenförmige Struktur in der ab-Ebene (Abbildung 21 rechts). Über Wasserstoffbrückenbindun-

gen zwischen den Ecken der rautenförmigen Dimere sind diese zu einem Netzwerk verknüpft (Abbildung 22). Es sind nur die Wasserstoffbrückenbindungen in der vordersten Ebene dargestellt, um die Abbildung übersichtlich zu halten.

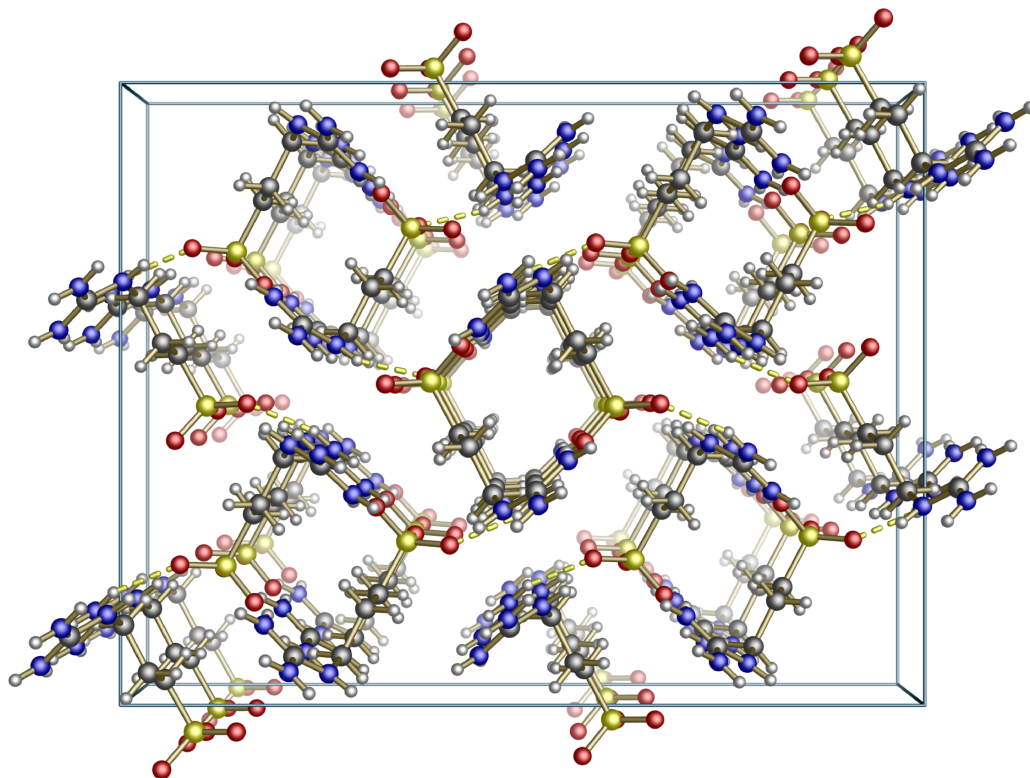
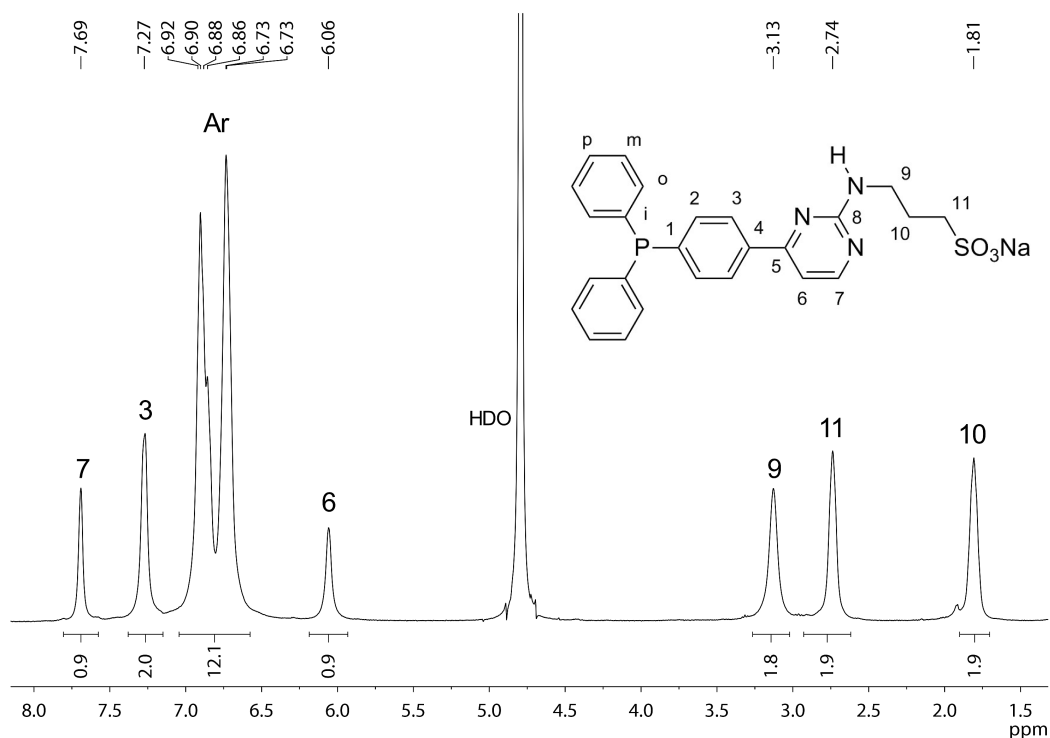


Abb. 22: Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von **7**, Blickrichtung entlang der c-Achse senkrecht zur ab-Ebene.

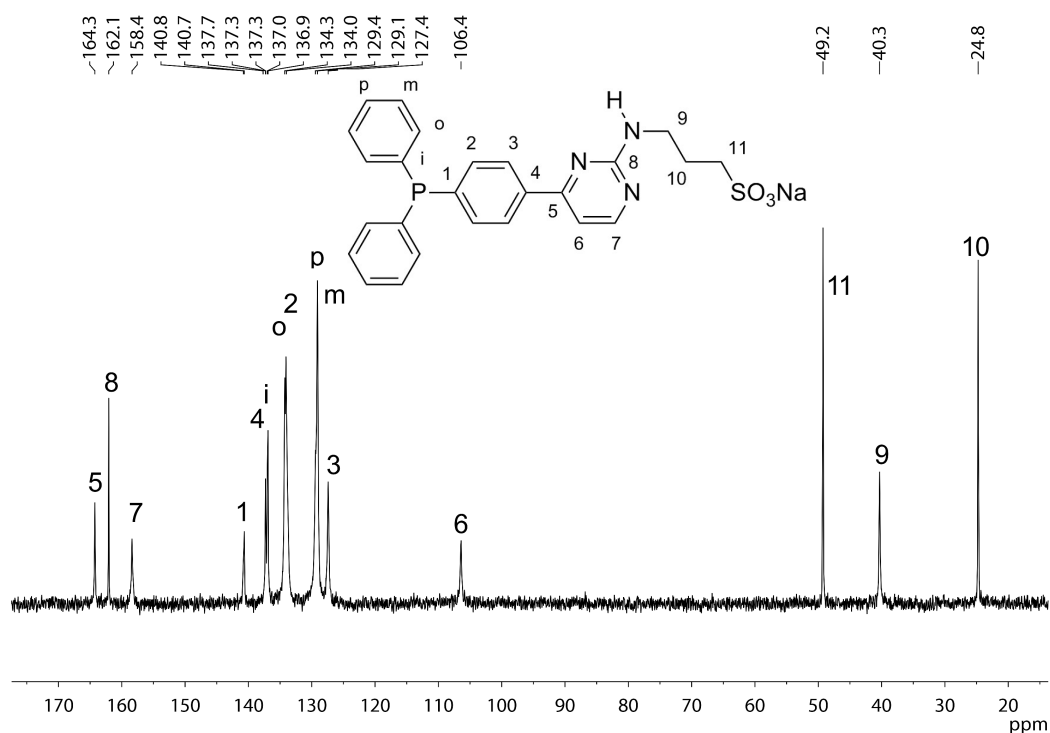
Das Guanidin **7** wurde durch Erhitzen in Ethanol mit Natriumethanolat als Base zu 3-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]propan-1-sulfonsäure (**8**) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Ausfällen der Sulfonsäure mit verdünnter Salzsäure. Verbindung **8** wurde mit einer Ausbeute von 65 % als hellgelber Feststoff erhalten. Die Verbindung löst sich nur schlecht in organischen Lösungsmitteln und nicht in Wasser. Um die Löslichkeit zu verbessern wurde das Natriumsulfonat **9** durch Umsetzen mit einem Äquivalent Natriumhydroxid synthetisiert. Von dieser Verbindung konnten sauber aufgelöste NMR-Spektren in D₂O erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 23 dargestellt.

Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von **9**.

Alle Peaks sind aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen **9** und dem Lösungsmittel stark verbreitert. Die Protonen des Pyrimidinrings erscheinen bei 7.69 (H-7) und 6.06 (H-6) ppm. Die Methyleinheiten der Propylkette verursachen die Signale bei 3.13, 2.74 und 1.81 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung (Abbildung 24) ist die Propylkette klar an den Signalen bei 49.2, 40.3 und 24.8 zu erkennen. Die ^{13}C -Resonanzen der Pyrimidin- und Phenylkohlenstoffatome weisen im Vergleich zu [4-(4-(2-Amino)pyrimidinyl)phenyl]diphenylphosphan (**5**) keine großen Unterschiede auf.

Nach der Synthese eines Pyrimidinderivats mit Sulfonsäurelinker, sollte als nächstes ein entsprechendes Derivat mit einer Phosphonsäureestergruppe synthetisiert werden. Diese Verbindung sollte sich dadurch für die Anbindung auf Metalloxidoberflächen eignen. Dazu wurde zunächst ein entsprechendes Amin mit Phosphonsäurediethylestergruppe synthetisiert. Die Synthese desamins wird in Abschnitt 4.2 auf Seite 62–67 behandelt.

Abb. 24: ^{13}C -NMR-Spektrum von **9**.

Analog zur Synthese von **7** wurde anschließend versucht aus 3-Aminopropyl-1-phosphonsäurediethylester durch Umsetzung mit 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat ein Guanidin zu generieren (Abbildung 25, Syntheseweg a).

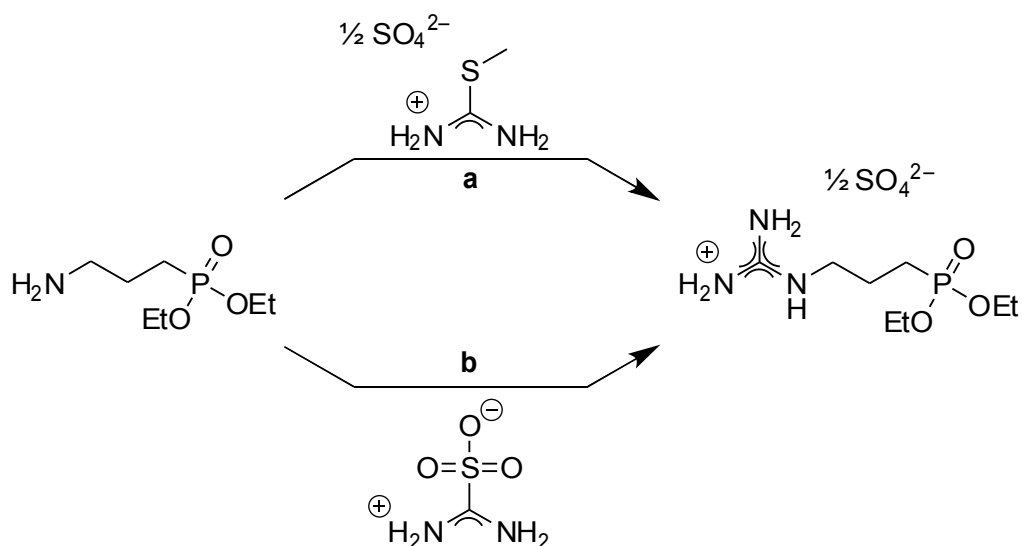


Abb. 25: Versuche zur Synthese von 3-Guanidinopropyl-1-phosphonsäurediethylester.

Dazu wurden zunächst die gleichen Bedingungen wie für die Synthese von **7** verwendet. Es wurde nur ein sehr geringer Anteil des Produkts erhalten, der zudem nicht aufgereinigt werden konnte. Auch durch eine anschließende Optimierung der Reaktionsparameter gelang es nicht, die Ausbeute zu steigern.

Als Alternative bot sich die Umsetzung des Amins mit Aminoiminomethansulfonsäure an (Abbildung 25, Syntheseweg b). Von Mosher *et al.* konnte gezeigt werden, dass dieses Reagenz eine Vielzahl von Aminen in die entsprechenden Guanidine überführen kann.^[101] Das Reagenz ist dabei wesentlich reaktiver als das klassischerweise eingesetzte 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat.^[102] Aminoiminomethansulfonsäure kann sehr einfach durch die Reaktion von Aminoiminomethansulfinsäure mit Peroxyessigsäure generiert werden.^[101] Auch mit diesem Reagenz konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Eine beträchtliche Erhöhung der Reaktionstemperatur oder der Zusatz von DMAP brachten ebenfalls keine Verbesserung.

Zudem zeigte sich, dass bei beiden Reaktionswegen eine Zersetzung des Phosphonsäurediethylesters stattfand. Mehrere Signale im ³¹P-NMR deuten darauf hin, dass es unter den basischen Bedingungen zur teilweisen oder vollständigen Hydrolyse der Phosphonsäurediethylestergruppe kommt, wodurch eine Mischung aus Phosphonsäure, Phosphonsäuremonoethylester und Phosphonsäurediethylester erhalten wird, was die Aufreinigung zusätzlich erschwert. Eines der Zersetzungsprodukte konnte als kristalliner Feststoff isoliert und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 26). Dabei handelt es sich um das eingesetzte Edukt 3-Aminopropyl-1-phosphonsäurediethylester, wobei eine der Ethylestergruppen hydrolysiert wurde.

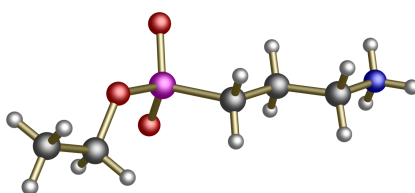


Abb. 26: Festkörperstruktur von 3-Aminopropyl-1-phosphonsäuremonoethylester; Zersetzungsprodukt beim Versuch der Synthese von 3-Guanidinopropyl-1-phosphonsäurediethylester.

Da die Synthese eines Pyrimidinderivats mit Phosphonsäureankergruppe nicht erfolgreich war, wurde nach einer alternativen Ankergruppe gesucht. Neben Phosphonsäuren sind Hydroxamsäuren sehr gute Ankergruppen für Metalloxide.^[103–105] Hydroxamsäuren können aus Carbonsäuren oder Carbonsäureestern synthetisiert werden.^[106–108]

Zunächst wurde daher 4-Guanidinobutansäure (**10**) synthetisiert. Die Synthese von **10** gelang nach der bereits beschriebenen Methode durch Umsetzung mit 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat in einer Aubeute von 79 %. Die Aufreinigung erfolgte durch mehrfaches Kristallisieren in Ethanol/Wasser. Die Festkörperstruktur der Verbindung aus der Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen farblosen Kristalle ist in Abbildung 27 dargestellt.

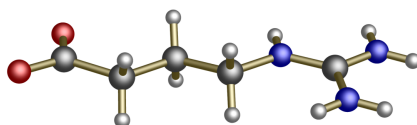


Abb. 27: Festkörperstruktur von **10**.

Das Guanidin kristallisiert in der Raumgruppe P-1. Dabei weist die Festkörperstruktur der Verbindung einen sehr interessanten räumlichen Aufbau auf (Abbildung 28).

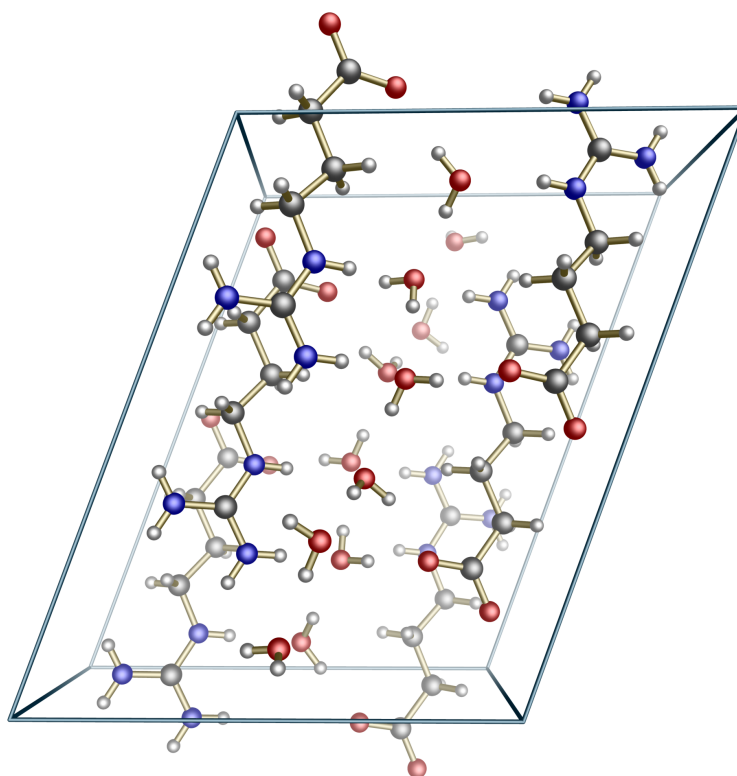


Abb. 28: Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von **10**, Blickrichtung entlang der a-Achse senkrecht zur bc-Ebene.

In einer Elementarzelle befinden sich drei Lagen an Guanidinmolekülen. Pro Lage sind dabei zwei Guanidinmoleküle in Bezug auf die Guanidin- und die Carbonsäuregruppe

entgegengesetzt orientiert gegenüberliegend angeordnet. Zwischen den Guanidinmolekülen befinden sich pro Elementarzelle zehn Wassermoleküle. Über eine Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen sind die Wassermoleküle miteinander und mit den Guanidinmolekülen verknüpft.

Verbindung **10** wurde mit (4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan (**3**) zu 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäure (**11**) umgesetzt. Da die Synthese von Hydroxamsäuren meist von Carbonsäureestern aus erfolgt,^[106–108] wurde **11** mit Ethanol zu 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäureethylester (**12**) verestert. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 29 dargestellt.

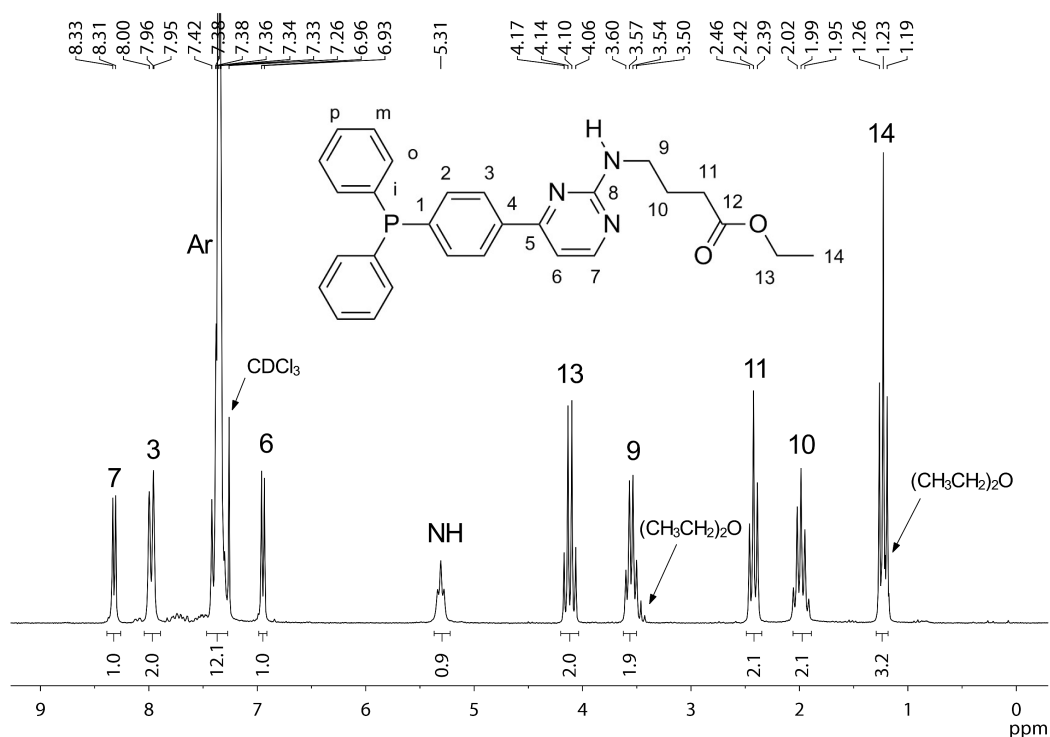
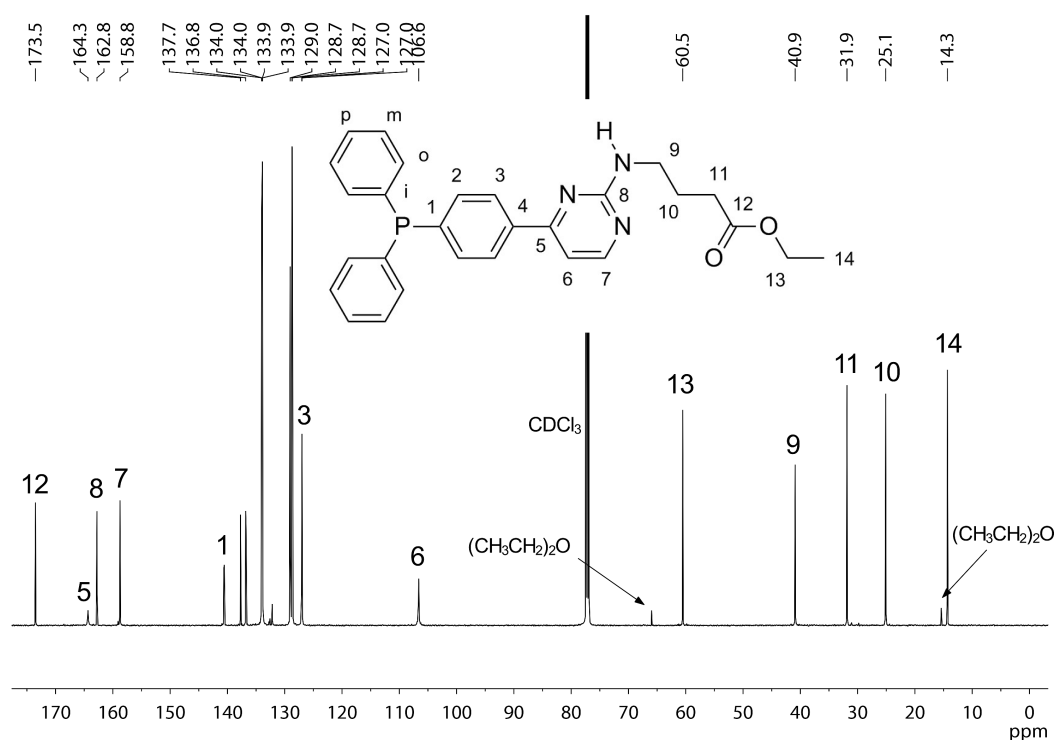


Abb. 29: ¹H-NMR-Spektrum von **12**.

Die Protonen des Pyrimidinrings erscheinen mit einer Kopplungskonstanten von 5.2 Hz bei 8.32 (H-7) und 6.95 ppm (H-6). Die Propylkette verursacht drei Multipletts bei 3.60–3.50, 2.46–2.39 und 2.02–1.95 ppm. Die Ethoxygruppe ist für die Signale bei 4.17–4.06 und 1.23 ppm verantwortlich. Bei 5.31 ppm erscheint das Aminproton.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung ist die Ethoxygruppe an den Signalen bei 60.5 und 14.3 ppm zu erkennen (Abbildung 30). Das Carbonylkohlenstoffatom wird durch die Veresterung abgeschirmt und erscheint nun bei 173.5 ppm.

Abb. 30: ^{13}C -NMR-Spektrum von **12**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -4.26 ppm, das der Triphenylphosphan-funktionalität zugeordnet wird (Abbildung 31). Das schwache Signal bei 30 ppm rührt von einer minimalen Oxidation der Verbindung her.

Neben dem Ethylester wurde zusätzlich auch das Methylderivat **13** synthetisiert. Von dieser Verbindung konnten durch Abdampfen einer gesättigten Isopropanollösung röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten werden.

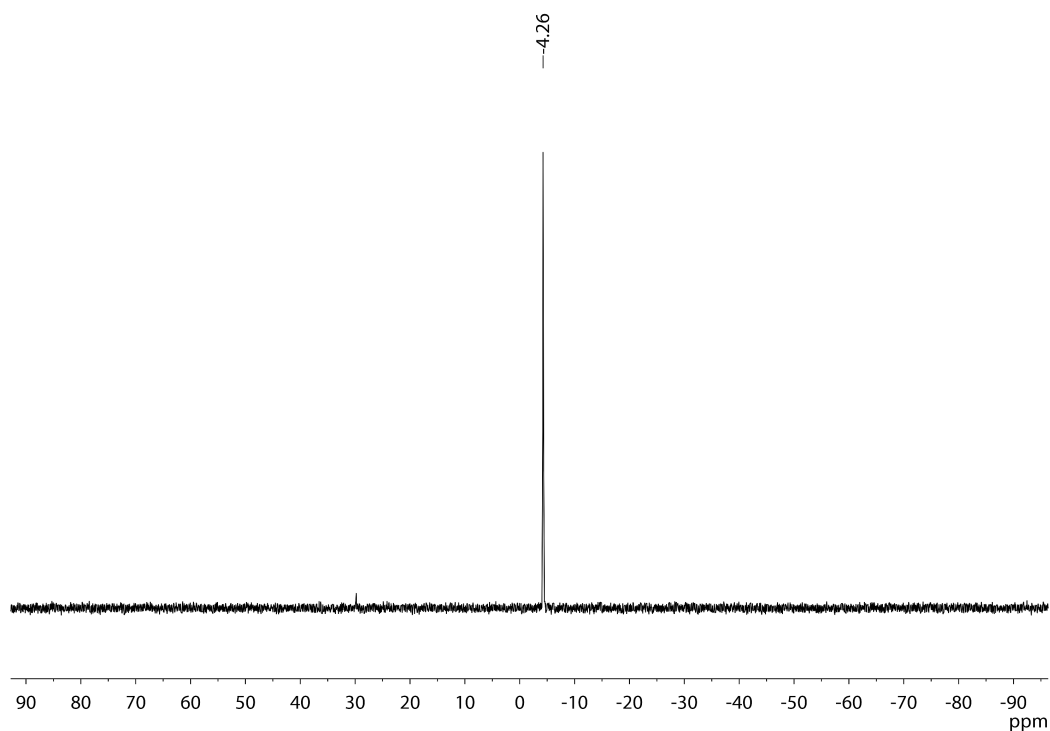


Abb. 31: ^{31}P -NMR-Spektrum von **12**.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P-1. Zwischen zwei Molekülen bilden sich dabei zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 2.34 Å aus (Abbildung 32).

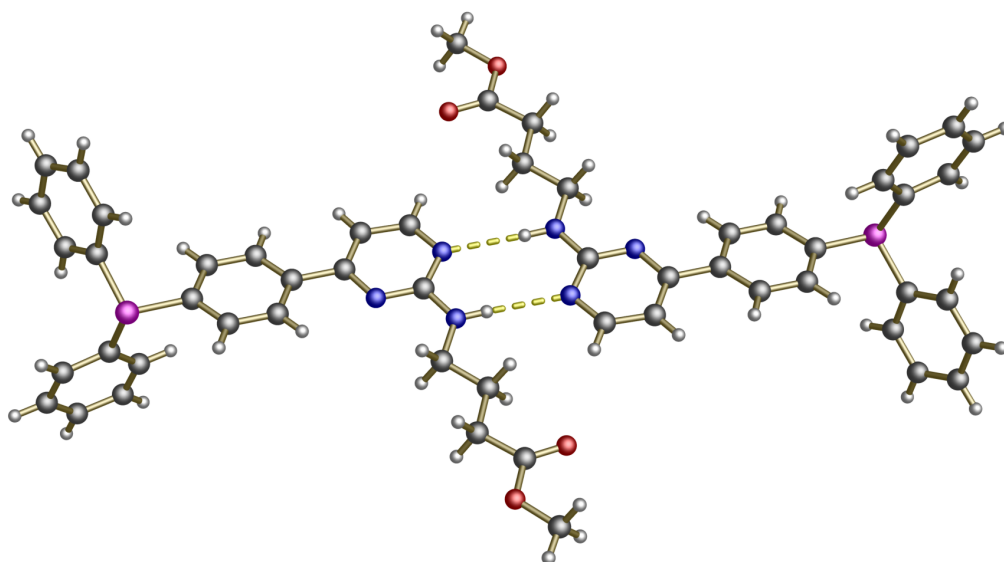


Abb. 32: Inter-molekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von **13**.

Der Pyrimidinring liegt nahezu in einer Ebene mit dem Phenylring, der Torsionswinkel beträgt 6.24°.

Erste Versuche zur Synthese der Hydroxamsäure ausgehend von **12** mit Hydroxylamin und KOH in Ethanol unter Rückfluß waren nicht erfolgreich. Daher wurde versucht, die Hydroxamsäure ausgehend von der Carbonsäure **11** nach einer Vorschrift von Tripathi *et al.* durch Umsetzung mit Hydroxylamin, DCC und Triethylamin zu generieren.^[109] Eine weitere Variante, bei der TCT, NMM, DMAP und Hydroxylamin sowie **11** als Edukt eingesetzt wurden, führte ebenfalls nicht zum Erfolg.^[110] Die Hydroxamsäure konnte schließlich mit Hydroxylamin und KOH in einer Mischung aus THF und Methanol bei 0 °C nach einer Vorschrift von Marson *et al.* synthetisiert werden (Abbildung 33).^[111] Dabei zeigte sich, dass der Methylester reaktiver als der Ethylester war. Während mit **13** ein nahezu vollständiger Umsatz (93 %) erhalten wurde, reagierte **12** nur zu 60 % zum gewünschten Produkt. Bei der Reaktion ist es wichtig, sehr sorgfältig unter Luftausschluss zu arbeiten, da ansonsten eine Oxidation der Triphenylphosphangruppe stattfindet.

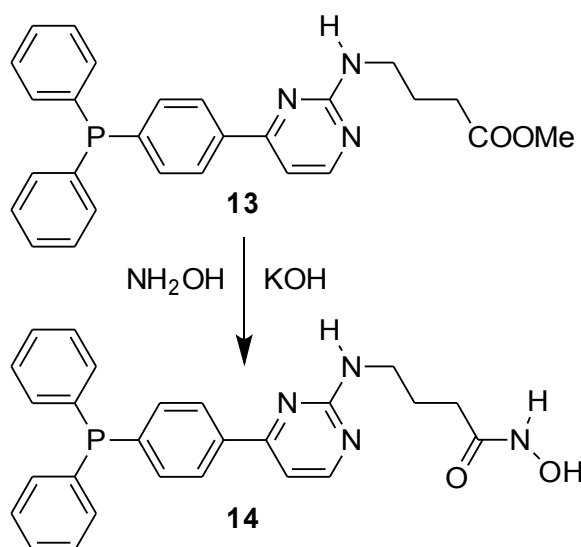


Abb. 33: Synthese von **14**.

Die erfolgreiche Synthese der Hydroxamsäure **14** kann anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums durch die Verschiebung des Carbonylkohlenstoffsignals belegt werden (Abbildung 34).

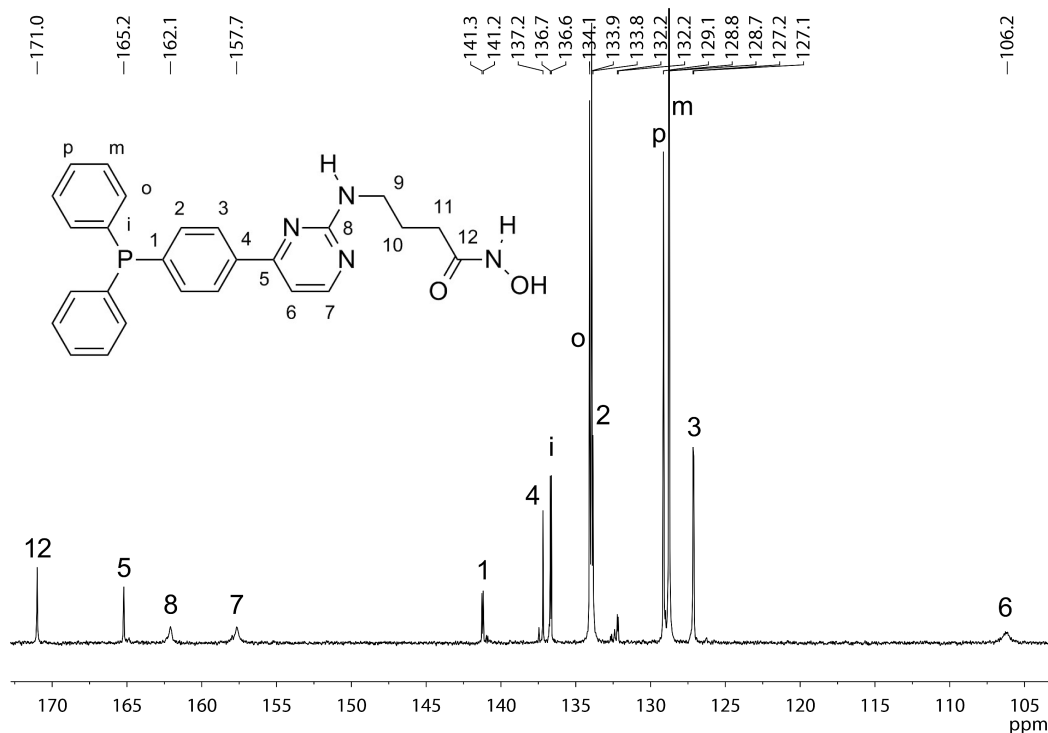


Abb. 34: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **14**.

Das Carbonylkohlenstoffatom der Hydroxamsäuregruppe wird im Vergleich zum Ester weniger stark entschirmt, so dass sich die chemische Verschiebung von 173.9 zu 171.0 ppm ändert. In der Literatur finden sich Werte von 169–172 ppm für das Carbonylkohlenstoffatom von Alkylhydroxamsäuren.^[112,113]

Aus dem IR-Spektrum der Verbindung ist die Bildung der Hydroxamsäure ebenfalls gut zu erkennen (Abbildung 35). Laut Literatur sind drei Banden im Bereich von $3300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, eine Carbonylbande bei 1640 cm^{-1} und eine Amid(II)-Bande bei 1550 cm^{-1} charakteristische Signale für Hydroxamsäuren.^[114] Verbindung **14** weist drei schwache Banden im Bereich um 3000 cm^{-1} , eine Carbonylbande bei 1636 cm^{-1} und eine weitere Bande bei 1546 cm^{-1} auf. Alle charakteristischen Schwingungen für eine Hydroxamsäuregruppe sind im IR-Spektrum von **14** vorhanden.

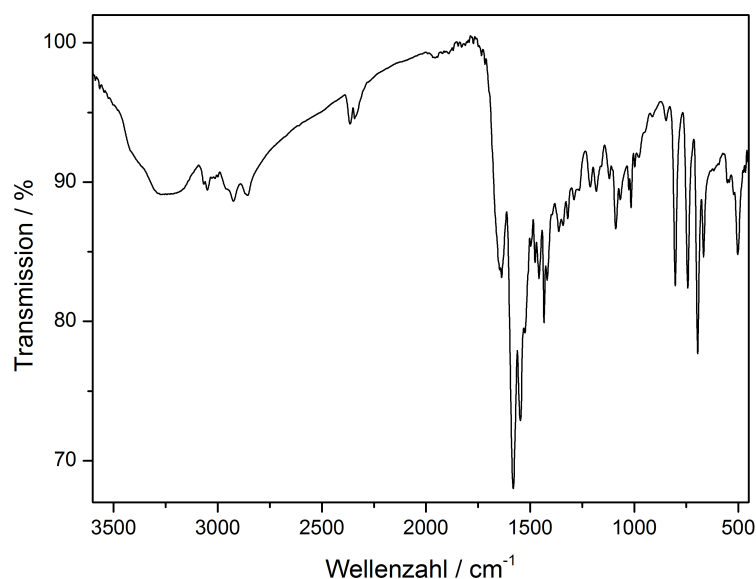


Abb. 35: IR-Spektrum von **14**.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass es gelungen ist, verschiedene Pyrazol- und Pyrimidinderivate ausgehend von **3** herzustellen. Insbesondere konnte ein Pyrimidin-derivat mit Sulfonsäurelinker und eines mit einem Hydroxamsäurelinker synthetisiert werden. Diese Liganden können in zukünftigen Forschungsvorhaben für die Immobilisierung oder die Zweiphasenkatalyse genutzt werden. Jedoch zeigte sich, dass der Syntheseweg für diese Verbindungen recht aufwendig ist. Insbesondere die Synthese der Guanidine verläuft oft mit nur mittelmäßigen Ausbeuten und erfordert eine zeitaufwendige Aufreinigung durch mehrfaches Kristallisieren.

3 Fluoridkatalysierte Amin-Aryl-Kupplung

3.1 Einleitung

3.1.1 Bedeutung von *N*-Arylheterocyclen

N-Arylheterocyclen kommen in der Chemie in vielen Bereichen vor. Dieses Strukturmotiv taucht insbesondere in Pharmazeutika,^[52–56] Naturstoffen,^[115,116] *N*-heterocyclischen Carbenen^[117–119] und Verbindungen, die für die Materialwissenschaften interessant sind, auf.^[120–122] Aus kommerziellen Gründen sind die Anwendungsmöglichkeiten für die Pharmabranche von besonderem Interesse. Daher lag es nahe, die, von Andreas Reis entwickelte, fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung auf Amine zu übertragen, um dieses interessante Gebiet zu erschließen. Für das Industrieprojekt wurden einige mögliche Zielverbindungen^[123–127] ausgewählt, die anschließend in einem Folgeprojekt von Isabel Munstein mittels der in diesem Kapitel vorgestellten Methode synthetisiert werden sollten (Abbildung 36).

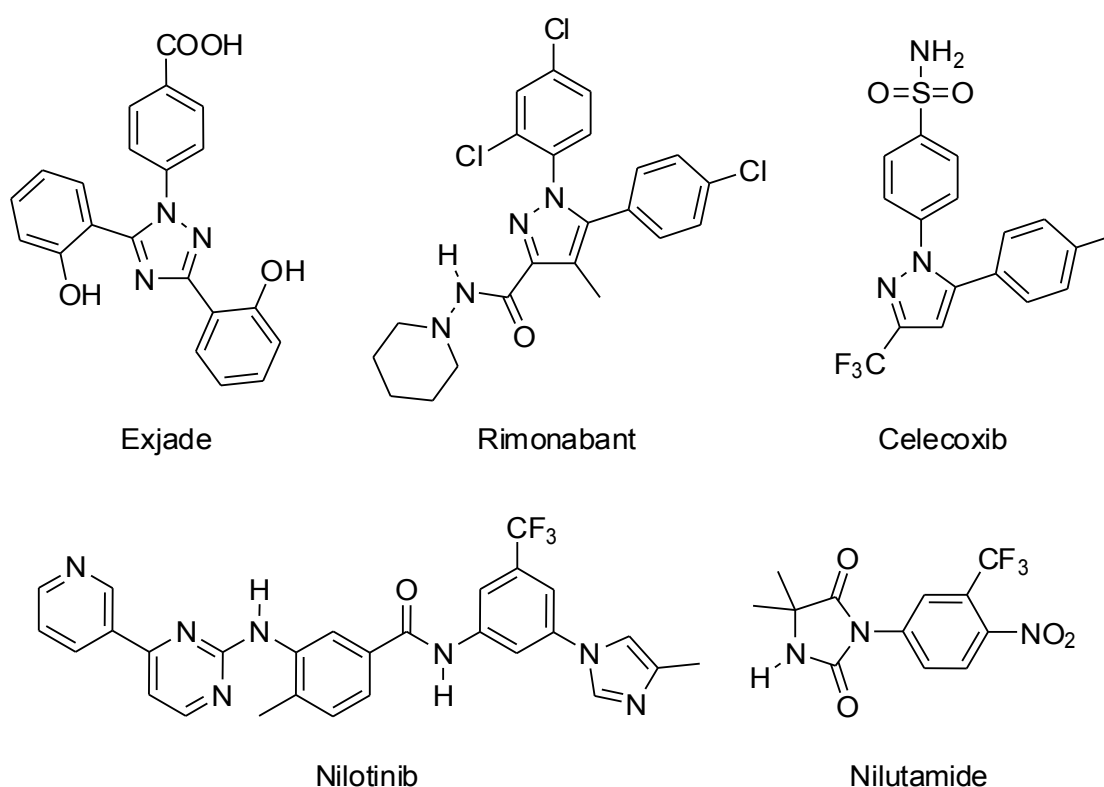


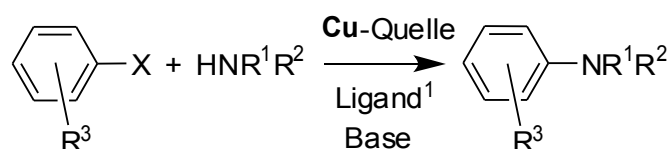
Abb. 36: Kommerziell relevante Pharmastoffe als Zielverbindungen für die N–C-Kupplung.

3.1.2 Etablierte Methoden zur Aminierung von Aromaten

Traditionell werden Arylamine durch S_NAr -Reaktionen^[128–130] oder die klassische Ullmann-Kupplung^[131,132] synthetisiert. Diese Methoden weisen einige Nachteile auf, insbesondere harsche Reaktionsbedingungen wie z. B. hohe Reaktionstemperaturen, die Notwendigkeit von starken Basen (K_2CO_3 , K_3PO_4 oder NaH) oder den stöchiometrischen Einsatz von Kupfer.

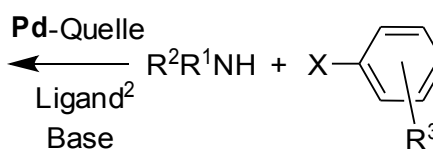
In den letzten zwei Jahrzehnten wurde intensiv an übergangsmetallkatalysierten N–C-Bindungsknüpfungen geforscht. Buchwald^[133–138] und Hartwig^[139–143] entwickelten eine breit anwendbare Methode zur Aminierung von Arylhalogeniden. Auf diesen Durchbruch folgten zahlreiche weitere Veröffentlichungen, welche die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Aminen behandelten. Der Einsatz von stöchiometrischen Mengen an Base ist dabei allerdings immer noch notwendig und weiterhin werden meist hohe Reaktionstemperaturen benötigt.^[26,27,144] Mittels bidentater Liganden gelang Buchwald^[145–148] und Taillefer^[149,150] die kupferkatalysierte *N*-Arylierung von Heterocyclen mit Arylbromiden und Aryliodiden. Aufgrund der ökonomischen Vorteile von Kupfer, ist die Ullmann-Reaktion seitdem wieder in den Fokus der Forschung gerückt.^[151–158] Die beiden verbreitetsten metallkatalysierten Reaktionen zur Aminierung von Aromaten, die modifizierte Ullmann-Kupplung und die Buchwald–Hartwig-Kupplung sind in Abbildung 37 dargestellt.

Modifizierte Ullmann-Kupplung



Ligand¹: meist *N,N*-Liganden,
aber auch *O,O*- und *N,O*-Liganden

Buchwald–Hartwig-Kupplung



Ligand²: Phosphane
(biaryl-*o*-PCy₂, P(*o*-Tol)₃, BINAP,
dppf, dba, Josiphos)

Abb. 37: Modifizierte Ullmann-Kupplung (links) und Buchwald-Hartwig-Kupplung (rechts).

Weitere Methoden zur Aminierung von Aromaten sind die Reaktion von Grignardverbindungen mit Nitrophenylen^[159] und die Reaktion von aromatischen Ethern mit Lithiumamiden.^[160] Außerdem können Arylfluoride für die nukleophile aromatische Substitution durch Komplexierung mit Chrom-, Eisen- oder Rutheniumverbindungen

aktiviert werden, so dass S_NAr -Reaktionen mit sekundären Aminen möglich werden.^[161–165] An Stelle der Arylhalogenide können auch andere Kupplungspartner eingesetzt werden, unter anderem Arylboronsäuren,^[166–168] Kaliumaryltrifluoroborate,^[169] Arylsiloxane,^[170] Arylstannane,^[171] Arylbleitriacetate^[172] und Arylbismutverbindungen.^[173] Mit diesen Substraten ist es möglich, relativ milde Reaktionsbedingungen zu erreichen, jedoch sind diese Umsetzungen aufgrund der hohen Kosten und der geringen Verfügbarkeit der funktionalisierten Substrate eingeschränkt.

3.1.3 Aminierung von Aromaten durch Silylamine

Da die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Methoden zur Synthese von *N*-Arylheterocyclen meist stöchiometrische Mengen an Base (K_2CO_3 , K_3PO_4 oder Cs_2CO_3) und auch oft hohe Temperaturen benötigen, besteht weiterhin ein Interesse daran, Synthesemethoden die unter milden Reaktionsbedingungen ablaufen zu entwickeln. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn die verwendeten Kupplungspartner mit Basen oder hohen Temperaturen nicht kompatibel sind.

Für den hier gewählten Ansatz wurde die nukleophile aromatische Substitution als mögliche Alternative ausgewählt. Anstatt das Nukleophil *in situ* durch Deprotonierung zu generieren, sollte nun ein „maskiertes“ Nukleophil eingesetzt werden. Mit dieser Methode sollte es möglich sein, S_NAr -Reaktionen unter milden Bedingungen durchzuführen.

Trimethylsilylgruppen (TMS) sind häufig verwendete Schutzgruppen in der organischen Chemie.^[174,175] Meist werden sie für den Schutz von Alkoholen eingesetzt, haben sich aber auch für den Schutz von Aminen als nützlich erwiesen.^[176] Beispielsweise wurde in der ersten asymmetrischen Synthese von Thienamycin ein Dibenzylaspartat monosilyliert, um eine Grignard-vermittelte Cyclisierung durchzuführen.^[177,178] Silylamine sind durch die Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid oder Hexamethyldisilazan recht einfach zugänglich.^[179–181]

Die TMS-Gruppe kann sehr leicht durch Fluoridionen abgespalten werden. Diese Tatsache wurde bereits mehrfach ausgenutzt um N–C-Bindungen zu knüpfen. Beispielsweise wurden mehrere Studien veröffentlicht, in denen Arine mittels Fluoridionen aus *ortho*-Silylaryltriflaten generiert wurden und diese Intermediate dann in einem zweiten Schritt Additionsreaktionen mit Aminen eingingen.^[182,183] Von Lam wurden hypervalente Siloxanspezies, die mit Hilfe von TBAF erzeugt wurden, benutzt, um eine *N*-Arylierung zu erreichen.^[170] Eine Vielzahl weiterer Reaktionen, die mittels Fluorid-

ionen katalysiert werden und dabei die Affinität zwischen Silicium und Fluor ausnutzen, sind bereits publiziert worden. Eine sehr gute Übersicht bietet der Reviewartikel von Amii und Uneyama.^[184] Erst relativ wenige Beispiele sind für die fluoridkatalysierte S_NAr -Reaktion bekannt, wobei im Allgemeinen Silylether und Silylalkine als Nukleophilvorstufen eingesetzt werden.^[185–190]

Silylierte Amine wurden bereits mehrfach als Vorstufen für die N–C-Bindungsknüpfung eingesetzt. Beispielsweise addieren sie an Aldehyde,^[191] Alkine,^[192] Thiolester,^[193] α,β -ungesättigte Ketone^[194] und eine Vielzahl von Kumulen.^[195–197] Außerdem reagieren sie unter Ringöffnung mit Lactonen^[198] und Anhydriden.^[199] Des Weiteren wurden silylierte Amine auch als Edukte für palladiumkatalysierte Aminierungsreaktionen an Arylhalogeniden eingesetzt.^[200]

Für die Substitution von Halogenatomen an Aromaten wurden silylierte Amine erst in wenigen Beispielen eingesetzt. Dabei handelt es sich meist um S_NAr -Reaktionen an Arylhalogeniden, die über den Additions-Eliminierungs-Mechanismus ablaufen. Ohne den Zusatz von Fluoridionen müssen dann eine oder mehrere der folgenden Bedingungen erfüllt sein, damit die Reaktion zufriedenstellend abläuft: hohe Reaktionstemperaturen, lange Reaktionszeiten und stark aktivierte Aromaten.^[201–204]

Die einzige bisher bekannte Amin-Aryl-Kupplung von silylierten Aminen *mittels Fluoridkatalyse* wurde 1994 von Miller und Furin beschrieben.^[205] Dabei reagiert Hexamethyldisilazan mit polyfluorierten Aromaten bei Temperaturen von 100–150 °C unter äquimolarem Einsatz von CsF. Man erhält eine Mischung aus Arylaminen, Diarylaminen und Triarylaminen (Abbildung 38).

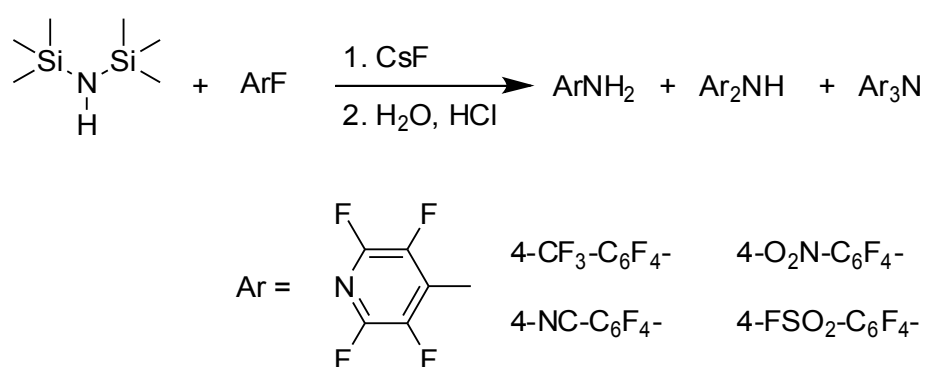


Abb. 38: Von Miller und Furin durchgeführte Reaktionen mit Hexamethyldisilazan und polyfluorierten Aromaten.^[205]

Diese Methode ist mit einigen Nachteilen behaftet, wie z. B. den hohen Reaktionstemperaturen und dem äquimolaren Einsatz von CsF. Der Hauptnachteil liegt darin, dass man

eine Produktgemisch erhält, das dann aufwendig getrennt werden muss. Da sich diese Methode nur auf polyfluorierte Aromaten und Hexamethyldisilazan bezieht, ist sie zudem nicht für ein breites Substratspektrum anwendbar.

Es lässt sich also das Fazit ziehen, dass eine umfassende systematische Untersuchung der Aminierung von Aromaten mit Silylaminen bisher noch nicht durchgeführt wurde. Insbesondere wurden meist nur sehr stark aktivierte Aromaten, die mehrere Nitrogruppen enthielten oder polyfluoriert waren, eingesetzt. Bis auf die oben erwähnte Ausnahme wurden zudem keine Fluoridsalze als Katalysator zugesetzt.

3.2 Aminierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse

Für die ersten Testansätze wurde Trimethylsilylimidazol als Nukleophilvorstufe ausgewählt. Die Gründe dafür waren die kommerzielle Verfügbarkeit und die Bedeutung von Imidazolarylverbindungen.^[115] Als Ausgangspunkt für die durchgeführten Versuche wurden die bereits von Andreas Reis in seiner Dissertation für die P-C-Kupplung optimierten Reaktionsbedingungen gewählt.^[51] Für die hier vorgestellte Reaktion eignen sich alle Fluoraromaten mit elektronenziehenden Gruppen als Kupplungspartner. Die einzige Ausnahme bilden Aromaten mit aciden Protonen, wie z. B. Carbonsäuren. Es sollte weiterhin erwähnt werden, dass es für die Aktivität des Cäsiumfluorids entscheidend ist, dieses, wie bei der P-C-Kupplung auch, zu aktivieren. Dazu wird das CsF in destilliertem Wasser gelöst, anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und trocknet den Rückstand mehrere Tage bei 150 °C im Vakuum. Die Ursache für die Aktivitätssteigerung liegt wahrscheinlich in einer Änderung der Morphologie des so behandelten Cäsiumfluorids.^[206]

Für die ersten Testansätze mit Fluoraromaten, die in *para*-Position mit elektronenziehenden Gruppen substituiert waren, wurden recht unterschiedliche Ergebnisse erhalten (Tabelle 1).

Tab. 1: Einfluss von elektronenziehenden Gruppen auf die N-Arylierung von Trimethylsilylimidazol mit Arylfluoriden bei Raumtemperatur.^[a]

Eintrag	Arylfluorid	Zeit [min]	Produkt	Ausbeute ^[b] [%]
1		5		94
2		60		33
3		60		0

[a] Reaktionsbedingungen: Arylfluorid (9.7 mmol), Trimethylsilylimidazol (10.2 mmol), CsF (24.0 Mol%), 5 mL DMF, RT.

[b] Ausbeuten der isolierten Produkte.

Wenn der elektronenziehende Effekt ausreichend stark ist, wie z. B. für die Nitrogruppe, verläuft die Reaktion sehr rasch (Tabelle 1, Eintrag 1). Die Nitril- und Esterverbindung zeigen eine weitaus geringere Reaktivität (Tabelle 1, Einträge 2 und 3). Es lässt sich somit folgende Reihenfolge für die Reaktivität aufstellen: $\text{NO}_2 > \text{CN} \gg \text{COOMe}$. Diese Abstufung der Reaktivitäten korreliert sehr gut mit dem Hammett-Substituentenparameter σ_p für die elektronenziehenden Gruppen (NO_2 : 0.78, CN : 0.66, COOMe : 0.45).^[207] Dieser Parameter stellt eine Maßeinheit für das elektronenziehende Potential eines Substituenten dar. Im Allgemeinen vergrößert sich die Reaktivität des Fluoraromaten, wenn der Phenylring elektronenärmer ist. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab, dass eine Zeit von 20 h bei 60 °C ausreicht, um einen Reihe von Fluoraromaten mit Trimethylsilylimidazol zu kuppeln. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2: *N*-Arylierung von Trimethylsilylimidazol mit Arylfluoriden.^[a]

Eintrag	Arylfluorid	Produkt	Ausbeute ^[b] [%]
1			97
2			96
3			57
4			93
5			77
6			80
7			2

[a] Reaktionsbedingungen: Arylfluorid (9.7 mmol), Trimethylsilylimidazol (10.2 mmol), CsF (24.0 Mol%), 5 mL DMF, 60 °C, 20 h.

[b] Ausbeuten der isolierten Produkte.

Die Nitro- und Nitrilderivate ergaben sehr gute Ausbeuten. Als einzige Ausnahme davon ließen sich mit der *meta*-funktionalisierten Verbindung nur mittelmäßige Ergebnisse erzielen (Tabelle 2, Eintrag 3). Dieser Reaktivitätsunterschied lässt sich dadurch erklären, dass ein Substituent in der *meta*-Position das Intermediat in einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus nicht mittels Resonanzeffekt stabilisieren kann. Aufgrund sterischer Effekte ist die Reaktivität der *ortho*-funktionalisierten Aromaten im Vergleich zu den *para*-Verbindungen (Tabelle 2, Einträge 2 und 4) leicht vermindert. Dies entspricht auch der allgemeinen Rangfolge für S_NAr -Reaktionen, bei der sich die Reaktivität wie folgt verhält: *para* > *ortho* >> *meta*. Bei den halogensubstituierten Fluoraromaten (Tabelle 2, Einträge 6 und 7) wird ausschließlich eine Substitution des Fluors beobachtet, wie sich durch NMR-Untersuchungen und hochaufgelöste Massenspektroskopie zeigen lässt. Der Grund hierfür liegt darin, dass ein Fluorsubstituent den Additionsschritt an die *ipso*-Position aufgrund seines starken induktiven Effekts enorm beschleunigt. Für 1-Brom-4-fluorbenzol (Tabelle 2, Eintrag 7) konnten nur Spuren an Produkt isoliert werden. Dies zeigt, dass die Aktivierung des Aromaten durch einen Bromsubstituenten nicht ausreicht, wohingegen zwei Chlorsubstituenten in der *ortho*- und *para*-Position aktivierend genug sind, um eine zufriedenstellende Ausbeute zu erreichen (Tabelle 2, Eintrag 6).

Der Katalysezyklus, der in Abbildung 39 dargestellt ist, kann wie folgt erklärt werden: Ein Fluoridion spaltet die Trimethylsilylgruppe des Amins ab und generiert so das Nukleophil. Dieses geht dann eine nukleophile aromatische Substitution mit dem Fluoraromaten ein. Dabei bildet sich das Produkt und ein Fluoridion wird freigesetzt.

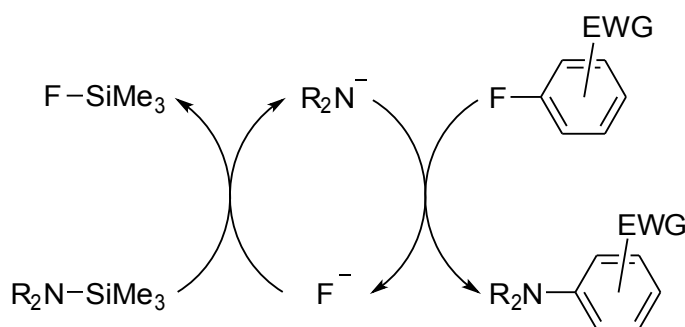


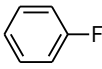
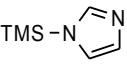
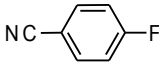
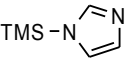
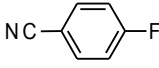

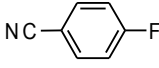
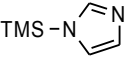
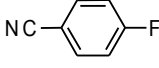

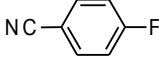

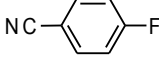

Abb. 39: Katalysezyklus der fluoridkatalysierten Amin-Aryl-Kupplung.

Fluorotrimethylsilan, welches als Nebenprodukt entsteht, hat einen Siedepunkt von 16 °C und verdampft während der Reaktion durch ein Überdruckventil. Dies stellt eine zusätzliche Triebkraft dar, um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben. Dadurch kann außerdem der Fortschritt der Reaktion sehr einfach verfolgt werden:

Sobald die Entwicklung von Fluortrimethylsilan aufhört, ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung besteht aus dem Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum, Extraktion mit Dichlormethan und Waschen mit Wasser. Die Produkte werden normalerweise ohne weitere Aufreinigung sehr sauber erhalten, wie durch NMR- und Elementaranalyse-Daten gezeigt wurde.

Um die Reaktion besser zu verstehen, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten durchgeführt. Diese sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3: *N*-Arylierung von Trimethylsilylimidazol mit Arylfluoriden: Kontrollexperimente.^[a]

Eintrag	Arylfluorid	Nukleophil	CsF [Mol%]	Temperatur [°C]	Ausbeute ^[b] [%]
1			24	60	0
2			0	60	0
3			24	RT	< 1
4			24	RT	94
5			24	60	9
6			0 ^[c]	60	1
7			0 ^[d]	60	20

[a] Reaktionsbedingungen: Arylfluorid (9.7 mmol), Nukleophil (10.2 mmol), 5 mL DMF, 20 h.

[b] Ausbeuten der isolierten Produkte.

[c] KOAc (24 Mol%).

[d] K₂CO₃ (24 Mol%).

Zuerst wurde die Reaktion zwischen Fluorbenzol und Trimethylsilylimidazol untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass zwingend eine elektronenziehende Gruppe am Aromaten vorhanden sein muss. Ohne eine solche Gruppe konnten nicht einmal Spuren an Produkt detektiert werden (Tabelle 3, Eintrag 1). Führt man die Reaktion in Abwesenheit von CsF durch, erfolgte keine Umsetzung (Tabelle 3, Eintrag 2). An Stelle von CsF kön-

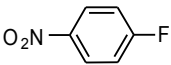
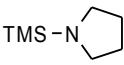
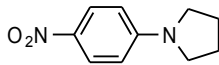
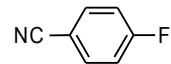
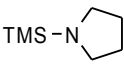
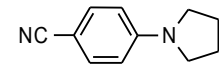
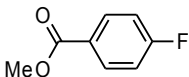
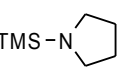
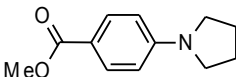
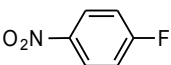
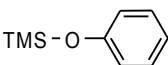
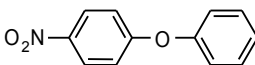
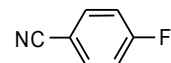
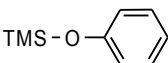
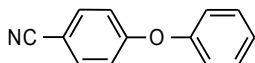
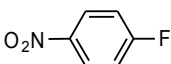
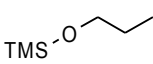
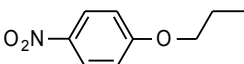
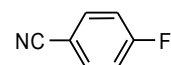
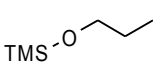
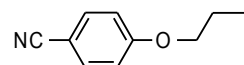
nen auch andere Basen, wie z. B. Kaliumcarbonat, die Reaktion starten. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass unter basischen Bedingungen Spuren von Wasser im Lösungsmittel genügen, um am Anfang die Trimethylsilylgruppe des Imidazols abspalten. Dieses kann dann mittels N–C-Kupplung den Katalysator, nämlich die Fluoridionen, freisetzen.

In einigen Publikationen wurde CsF bereits als Base in übergangsmetallkatalysierten N–C-Bindungsknüpfungen eingesetzt.^[144,208] Daher wurden einige Experimente durchgeführt, um diese Rolle als Base für CsF in der hier vorgestellten N–C-Kupplung auszuschießen. Setzt man 1*H*-Imidazol an Stelle von Trimethylsilylimidazol ein, bilden sich bei Raumtemperatur nur Spuren des Produkts (Tabelle 3, Eintrag 3), im Gegensatz zu 94 % Ausbeute bei Einsatz der silylierten Verbindung (Tabelle 3, Eintrag 4). Selbst bei 60 °C werden mit 1*H*-Imidazol nur 9 % Produkt gebildet (Tabelle 3, Eintrag 5). Dies belegt, dass die nicht katalysierte S_NAr-Reaktion, bei der CsF als Base wirkt, nur einen geringen Anteil am Gesamtumsatz hat. Mit Kaliumacetat, welches von der Basizität mit CsF vergleichbar ist,^[209] werden nur Spuren an Produkt erhalten (Tabelle 3, Eintrag 6). Mit Kaliumcarbonat, einer wesentlich stärkeren Base, wird nur eine äquivalente Menge an Produkt, entsprechend der Menge an Base, generiert (Tabelle 3, Eintrag 7). Diese Ergebnisse zeigen klar, dass die Reaktion aufgrund der Fähigkeit der Fluoridionen Trimethylsilylgruppen abzuspalten erfolgt und nicht wegen der Basizität der Fluoridionen.

Neben Imidazol wurde auch Pyrrolidin als ein Vertreter der aliphatischen Amine als Substrat für diese Reaktion getestet. Dazu wurde Trimethylsilylpyrrolidin (**22**) aus Pyrrolidin über Deprotonierung mit Triethylamin und Umsetzung mit Trimethylchlorsilan synthetisiert.^[179] Des Weiteren wurden auch einige Umsetzungen für O–C-Bindungsknüpfungen durchgeführt. Für Trimethylsilylsauerstoffverbindungen ist die fluoridkatalysierte Bindungsknüpfung allerdings bereits bekannt.^[185,187,188,210] Außerdem wurde die hier entwickelte Methode auch für C–C-Bindungsknüpfungen getestet. Dazu wurde 1-Hexin mittels Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Trimethylchlorsilan umgesetzt, um 1-Trimethylsilyl-1-hexin (**23**) zu generieren. Die Umsetzungen dieser Verbindung mit elektronenarmen Fluoraromaten war nicht erfolgreich. Es zeigte sich, dass die Reaktivität geringer als die der silylierten Sauerstoffverbindungen war. Ursache hierfür dürfte die vergleichsweise geringere Polarität der Si–C-Bindung sein. Die Ergebnisse für Pyrrolidin und für die O–C-Bindungsknüpfung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tab. 4: Reaktionen von Arylfluoriden mit verschiedenen Nukleophil-Vorstufen.^[a]

$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F} + \text{TMS}-\text{Nu} \xrightarrow[\text{DMF}]{\text{CsF}} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Nu} \quad \mathbf{24-30}$$

Eintrag	Arylfluorid	Nukleophil	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%] ^[b]
1			60	6		88
2			60	20		84
3			60	110		76
4			RT	0.25		96
5			RT	5		78
6			95	40		59
7			95	60		33

[a] Reaktionsbedingungen: Arylfluorid (9.7 mmol), Nukleophil (10.2 mmol), 5 mL DMF.

[b] Ausbeuten der isolierten Produkte.

Für die Pyrrolidinderivate konnten gute Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 4, Einträge 1–3). Die Reaktivität ist allerdings im Vergleich zu Imidazol wesentlich geringer, da Pyrrolidin die negative Ladung, die durch die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe erzeugt wird, nicht stabilisieren kann. Die Sauerstoffverbindungen zeigen ebenfalls eine gute Reaktivität, sind im Allgemeinen aber weniger reaktiv als die Stickstoffverbindungen. Insbesondere die Kupplungen von aliphatischen Sauerstoffverbindungen gelingt nur unter sehr harschen Bedingungen und mit unbefriedigenden Ausbeuten (Tabelle 4, Einträge 6 und 7).

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, ermöglicht die fluoridkatalysierte N–C-Bindungsknüpfung einen milden und allgemeinen Zugang zu N-Arylaminen, welcher neue Möglichkeit in der Synthese von Pharmastoffen und anderen Feinchemikalien eröffnet.

4 Immobilisierte Katalysatoren auf Metalloxidoberflächen

4.1 Einleitung

4.1.1 Allgemeines

In den letzten Jahrzehnten hat die homogene Katalyse eine gewaltige Entwicklung erfahren. Bei den als Katalysatoren verwendeten Metallkomplexen lassen sich die sterischen und elektronischen Eigenschaften durch die Wahl der Liganden und des Metallzentrums sehr gut auf die jeweiligen Anforderungen abstimmen. Auf diese Weise lässt sich die Chemo-, Regio- und Steroselektivität sehr gut steuern, um das gewünschte Produkt zu erhalten.^[40] Eine Übersicht über die Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Katalyse ist in Tabelle 5 dargestellt.^[80,211]

Tab. 5: Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Katalyse.^[80,211]

Merkmal	homogene Katalyse	heterogene Katalyse
Aktivität	hoch	variabel
Selektivität	hoch	variabel
Reaktionsbedingungen	mild	hart
Lebensdauer	variabel	hoch
Empfindlichkeit	wasser- und sauerstoffempfindlich	gegenüber Katalysatorgiften
Diffusionsprobleme	nicht vorhanden	vorhanden
Recycling	aufwendig	leicht durchführbar
Variierbarkeit der sterischen und elektronischen Eigenschaften	sehr variabel	gering
Mechanismus	meist gut bekannt	oft unbekannt

Eines der zentralen Probleme, das dem Einsatz von homogenen Katalysatoren in industriellen Prozessen entgegensteht, ist die Abtrennung des Katalysators. In den letzten Jahrzehnten sind einige Lösungsmöglichkeiten für dieses Problem entwickelt worden,

die in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt werden. Zentrales Ziel dabei ist, das System so zu modifizieren, dass die Vorteile des homogenen Katalysators erhalten bleiben und eine leichte Abtrennung ermöglicht wird.

4.1.2 Zweiphasenkatalyse

Bei der Zweiphasenkatalyse befinden sich der Katalysator und Edukte/Produkte in zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen. Während der Reaktion werden beide Phasen durch Rühren miteinander in Kontakt gebracht. Nach der Reaktion kann durch eine einfache Phasenseparation der Katalysator abgetrennt werden.^[36] Auf diese Weise ist eine kontinuierliche Prozessführung möglich. Um eine Wasserlöslichkeit des Komplexes zu erreichen, muss der Ligand durch Einbau von polaren Gruppen, wie z. B. SO_3H , PO_3H_2 oder COOH modifiziert werden.^[33]

Die Zweiphasenkatalyse ist das industriell erfolgreichste Verfahren bei dem das Problem der Katalysatorabtrennung für homogene Katalysatoren gelöst wurde. Neben dem in Kapitel 1 erwähnten Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren wird in einer Reihe weiterer Prozesse die Zweiphasenkatalyse zur Katalysatorabtrennung benutzt. Die Firma Kuraray verwendet einen Palladiumkomplex mit sulfonierten Phosphanliganden, um aus Butadien und Wasser 2,7-Octadien-1-ol zu synthetisieren.^[212–214] Für die Produktion von Feinchemikalien wird die Technologie ebenfalls eingesetzt. So werden Vorläufer für Vitamin E und Phenylelessigsäurederivate mit Hilfe von TPPTS hergestellt.^[212,215,216]

Neben wässrig/organischen Systemen können auch organisch/organische Systeme verwendet werden. Im „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP-Prozess) wird der als Katalysator fungierende Nickelkomplex in 1,4-Butandiol gelöst.^[36,217] Der Komplex katalysiert die Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen. Diese sind in 1,4-Butandiol nicht löslich. Daher kann der Katalysator sehr einfach von den Produkten abgetrennt werden.

Eine Variante der Zweiphasenkatalyse besteht in der Verwendung von perfluorierten Lösungsmitteln.^[218] Hierbei nutzt man die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von perfluorierten Lösungsmitteln aus. Der Katalysator befindet sich im perfluorierten Lösungsmittel, die Produkte/Edukte im organischen Lösungsmittel. Bei Raumtemperatur liegt ein System mit zwei Phasen, bestehend aus dem organischen und dem perfluorierten Lösungsmittel vor. Beim Erhitzen mischen sich beide Phasen, so dass eine homogene Phase vorliegt. Beim Abkühlen bilden sich wieder zwei Phasen aus, so dass der Katalysator abgetrennt werden kann. Um eine Löslichkeit des Katalysators im per-

fluorierten Lösungsmittel zu erzielen, muss der Ligand mit perfluorierten Alkylketten modifiziert werden.

4.1.3 Supported Liquid Phase Catalysis

Eine Kombination aus der Immobilisierung auf festen Trägermaterialien und der Zweiphasenkatalyse stellt die „Supported Liquid Phase Catalysis“ (SLPC) dar.^[219] Dabei wird der Metallkomplex in einem dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche eines Trägermaterials gelöst. Als Lösungsmittel werden meist Wasser („Supported Aqueous Phase“; SAP) oder ionische Flüssigkeiten („Supported Ionic Liquid Phase“; SILP) verwendet.^[220] Um eine Desorption des Flüssigkeitsfilms zu verhindern, dürfen für die Katalyse nur Lösungsmittel verwendet werden, die sich nicht mit dem immobilisierten Flüssigkeitsfilm mischen.

4.1.4 Immobilisierung auf festen Trägermaterialien

Neben der Zweiphasenkatalyse stellt die Immobilisierung auf festen Trägermaterialien das wichtige Verfahren zur Ermöglichung der Abtrennung von homogenen Katalysatoren dar. Um Metallkomplexe auf Trägermaterialien zu immobilisieren gibt es verschiedene Methoden, die sich über die Art der Anbindung klassifizieren lassen: Zum einen kann die Anbindung an das Trägermaterial kovalent erfolgen, zum anderen kann eine Immobilisierung auch über elektrostatische Wechselwirkungen erreicht werden.

Für die kovalente Anbindung gibt es wiederum zwei Möglichkeiten. Das Molekül kann auf dem vorher synthetisierten Trägermaterial immobilisiert werden, oder es wird während der Synthese des Trägermaterials mit in dieses eingebaut.

Als Trägermaterial wurden in der Anfangszeit meist Polymere benutzt. Diese weisen allerdings keine hohe mechanische und thermische Beständigkeit auf. Zudem stellt das Aufquellen der Polymere in organischen Lösungsmitteln ein Problem dar. In den letzten Jahren wurde meist Kieselgel als Trägermaterial eingesetzt. Dieses ist chemisch recht beständig und bietet als mesoporöses Material eine hohe spezifische Oberfläche. Zunehmend werden auch periodisch mesoporöse Organokieselgelmateriale (PMOs) und metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) zur Immobilisierung von Katalysatoren verwendet.^[221–223] Des Weiteren können auch Zeolithe oder Metalloxide als anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden. Insbesondere Metalloxide wurden bisher nur in

sehr wenigen Fällen für die Anbindung von homogenen Katalysatoren eingesetzt. Daher stellt die Anbindung auf Metalloxiden ein interessantes Forschungsgebiet dar.

Bei mesoporösen Materialien wird die katalytische Aktivität oft dadurch herabgesetzt, dass die katalytischen Zentren nur schlecht zugänglich sind und Diffusionsprobleme auftreten. Eine Lösung dafür liegt im Einsatz von Nanopartikeln als Trägermaterial. Diese vereinen eine große Oberfläche und eine gute Zugänglichkeit der aktiven Zentren in einem Material.^[224] In den letzten Jahren wurden auf dem Gebiet der Nanopartikelsynthese große Fortschritte erzielt, so dass nun eine Vielzahl an anorganischen Nanopartikeln als Trägermaterial zur Verfügung steht.^[225]

Das verwendete Trägermaterial hat dabei einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität.^[226–229] So funktioniert die Knoevenagel-Reaktion besonders gut auf Amino-propylkieselgelmaterialien, wo eine Kombination aus weicher Base und weicher Säure die Reaktion unterstützt.^[230] Von Corma *et al.* wurde eine erhöhte Enantioselektivität bei der Verwendung von Zeolithen als Trägermaterial im Vergleich zum immobilisierten Komplex auf Kieselgel beobachtet.^[231]

Um Moleküle auf Oberflächen zu verankern kommen verschiedene funktionelle Gruppen zum Einsatz (Abbildung 40). Die Wahl der entsprechenden Ankergruppe hängt dabei vom Trägermaterial ab.

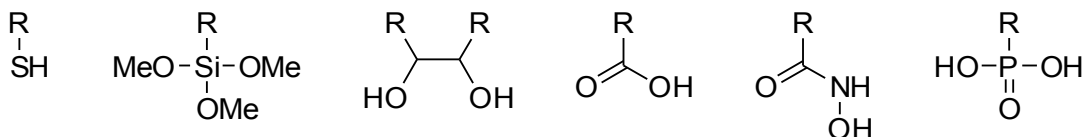


Abb. 40: Ankergruppen für die Anbindung von Molekülen auf Oberflächen.

So eignen sich Thiole besonders für die Immobilisierung von Molekülen auf Edelmetalloberflächen, wie z. B. Gold oder Platin.^[232–234] Für die Anbindung auf Kieselgeloberflächen werden Trialkoxysilane eingesetzt.^[235] In den letzten Jahren wurden inspiriert von der Natur vermehrt Catechole als Ankergruppen benutzt.^[236] Dieses Strukturmotiv kommt z. B. in Dopamin und Levodopa vor. Die Ankergruppe hat ein breites Anwendungsspektrum und kann verschiedenen Oberflächen wie Metalloxiden, Edelmetallen oder Polymeren anbinden.

Für die Anbindung auf Metalloxidoberflächen eignen sich insbesondere die drei in Abbildung 40 rechts dargestellten Gruppen. Dabei weisen Phosphonsäuren im Vergleich zu Carbonsäuren und Hydroxamsäuren die stärkste Bindung an Metalloxidoberflächen auf.^[237–241] Hydroxamsäuren wurden erst in sehr wenigen Studien für die Modifizierung

von Oberflächen eingesetzt.^[103–105,242–244] Carbonsäuren werden insbesondere für die Immobilisierung von Rutheniumkomplexen auf Titandioxidoberflächen in Farbstoffso-larzellen (siehe Abschnitt 4.3.1) verwendet.^[245]

Die Ankergruppe wird meist über einen Linker mit dem Liganden verknüpft. Dabei handelt es sich um eine Alkylkette, die einen Abstand zwischen dem Trägermaterial und dem Komplex gewährleistet. Der Linker hat einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität und die Stabilität des immobilisierten Komplexes.^[38] So wurde für die asymmetrische Hydrierung von 2-Acetamido-3-phenylacrylatderivaten mit chiralen Rhodiumkomplexen eine Steigerung der Enantioselektivität und eine Verringerung des Ausblutens bei einer Erhöhung der Linkerlänge beobachtet.^[246]

Im Gegensatz zur Zweiphasenkatalyse gibt es bisher nur sehr wenige industrielle Prozesse, in denen die Immobilisierung von homogenen Katalysatoren auf festen Trägermaterialien genutzt wird. Hauptgrund dafür ist die mangelnde Stabilität der immobilisierten Metallkomplexe.^[247] Von Chiyoda und UOP (Universal Oil Products) wird im Acetica®-Prozess ein Rhodiumkomplex für die Carbonylierung von Methanol eingesetzt (Abbildung 41).^[248–253] Der Komplex ist über elektrostatische Wechselwirkungen an ein Pyridinpolymer angebunden und wird in einem kontinuierlichen Prozess eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Katalysator über einen Zeitraum von 7 000 h nicht desaktiviert wird.

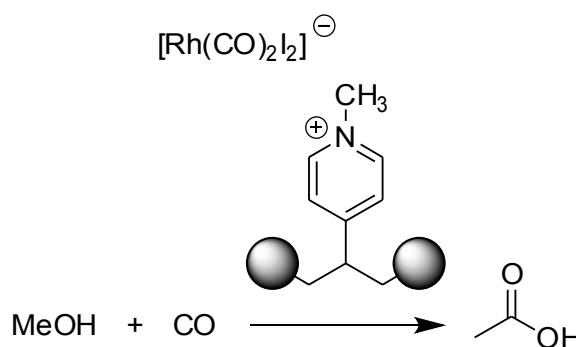


Abb. 41: Acetica®-Prozess für die Carbonylierung von Methanol.^[248–253]

4.1.5 Metalloxide

Metalloxide spielen in vielen Bereichen der Chemie eine Rolle. So beinhalten eine Vielzahl an industriell eingesetzten heterogenen Katalysatoren ein Metalloxid als aktive Phase, Promotor oder Trägermaterial.^[254,255] Des Weiteren enthalten viele Bauteile in der Halbleiterindustrie ebenfalls Komponenten aus Metalloxiden.^[256] Außerdem werden Metalloxide in Gläsern, Keramiken und Pigmenten verwendet.^[257] Die Substanzklasse der Metalloxide weist eine große strukturelle Vielfalt auf.^[258] So unterscheiden sich die einzelnen Verbindungen insbesondere in Bezug auf den Bindungscharakter (kovalent, ionisch oder metallisch), die Koordinationszahl, die physikalischen und elektronischen Eigenschaften. Die Oberflächenchemie wird insbesondere stark von Defektstellen und Hydroxylgruppen beeinflusst. Ein Maß für die Säure-Base-Eigenschaften stellt der isoelektrische Punkt (IEP) dar. In Tabelle 6 sind die Werte für einige ausgewählte Metalloxide und Kieselgel aufgelistet.^[259–264]

Tab. 6: Isoelektrische Punkte für SiO_2 und einige ausgewählte Metalloxide.^[259–264]

Oxid	IEP
SiO_2	2.0–4.0
TiO_2 P25	6.2–7.0
Al_2O_3	8.0–9.6
ZrO_2	5.8–8.3
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6.1–7.5

Kieselgel weist im Vergleich zu den Metalloxiden ein wesentlich saureren Charakter auf. Die auf der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen reagieren also bevorzugt als Brønsted-Säuren. Auf die Eigenschaften der in dieser Arbeit als Trägermaterial verwendeten Metalloxide (Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Eisenoxid) wird in den Abschnitten 4.3.1, 4.5.1 und 4.6.1 detailliert eingegangen.

4.1.6 Anbindung von Phosphonsäuren an Metalloxidoberflächen

Die Anbindung von Phosphonsäuren an Metalloxidoberflächen ist seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Insbesondere im letzten Jahrzehnt sind eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu diesem Themengebiet erschienen. Aufgrund potentieller Anwendungsmöglichkeiten in Farbstoffsolarzellen (siehe Abschnitt 4.3.1) und da Titandioxid ein gut untersuchtes Modellsystem darstellt, beschäftigen sich die Studien fast ausschließlich mit Titandioxid, insbesondere in der Modifikation Anatas als Trägermaterial. Der im folgenden dargelegte Kenntnisstand bezieht sich daher hauptsächlich auf dieses Metalloxid.

Die möglichen Anbindungsmodi von Phosphonsäuren an Metalloxide lassen sich über folgende Kriterien unterscheiden: 1. Die Zähigkeit der Anbindung, d.h. wie viele Bindungen bilden sich zwischen der Phosphonsäure und dem Metalloxid aus? 2. Verläuft die Anbindung dissoziativ, d.h. werden die Hydroxylgruppen der Phosphonsäure deprotoniert? 3. Wenn sich mehrere Bindungen ausbilden, sind diese verbrückend oder chelatisierend? 4. Bilden sich zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen aus? Alle diese Fragestellungen führen zu einer Vielzahl an möglichen Strukturen.^[265,266] Eine Auswahl davon ist in Abbildung 42 dargestellt: Um eine zweizählige Anbindung (c–f) zu erhalten muß mindestens eine der Hydroxylgruppen dissoziieren, für eine dreizählige Anbindung (g) müssen beide Gruppen deprotoniert werden. Auf der Metalloxidoberfläche befinden sich außerdem Hydroxylgruppen, die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können (h, j und l), neben den Strukturen, die nur Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der Hydroxylgruppen der Phosphonsäure enthalten (i, k und m).

Der genaue Anbindungsmodus von Phosphonsäurederivaten an Metalloxidoberflächen ist noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Der folgende Abschnitt versucht daher einen Überblick über den momentanen Stand der Diskussion zu geben und die teils widersprüchlichen Ergebnisse zusammenzufassen.

Guerrero, Mutin und Vioux kamen 2001 aufgrund von IR- und ^{31}P -MAS-NMR-Spektren zu dem Ergebnis, dass für Phosphonsäuren auf Titandioxid hauptsächlich der dreizählige Anbindungsmodus (g) vorliegt.^[267] Im Gegensatz dazu kam Nilsing in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 2005 mittels Hartree Fock DFT Rechnungen zu dem Schluß, dass H_3PO_3 auf TiO_2 Anatas (101) bevorzugt einzählige adsorbiert wird und die beiden verbleibenden Hydroxylgruppen der Säure Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Struktur m).^[240] Der dreizählige Anbindungsmodus (g) wurde aus geometrischen

Gründen explizit ausgeschlossen. In einer nachfolgenden Studie dieser Gruppe mit Pyridinphosphonsäure bestätigte sich dieses Ergebnis.^[241]

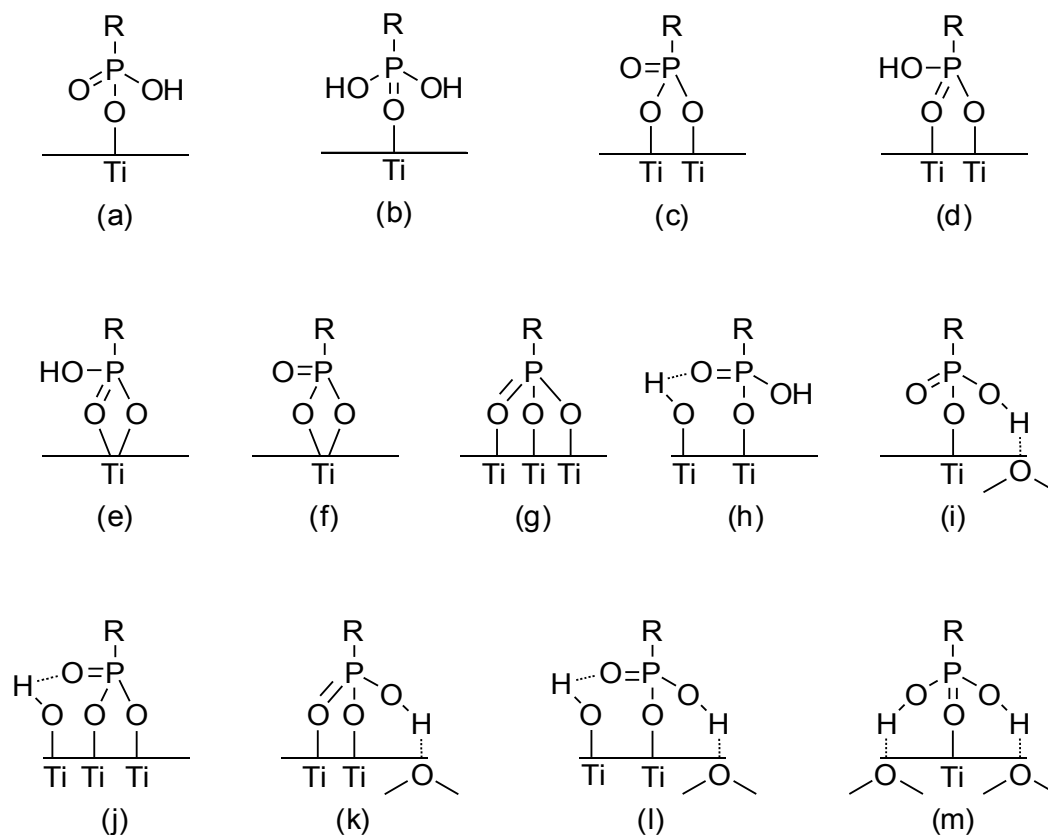


Abb. 42: Mögliche Anbindungsmodi von Phosphonsäuren an Titandioxidoberflächen.

Die Gruppe um Guerrero und Mutin nahm sich 2008 erneut des Problems an. Auf Anatas immobilisierte, mit ^{17}O angereicherte, Phosphonsäuren wurden mittels ^{17}O -MAS-NMR Spektroskopie untersucht.^[265] Dieses Vorgehen erlaubte es, hochaufgelöste Spektren zu erhalten, bei denen zwischen P=O , P-O-H und P-O-Ti Bindungen unterschieden werden konnte. Dabei wurde für Alkylphosphonsäuren zu ca. 60 % P-O-Ti und zu jeweils 20 % P=O und P-O-H als Spezies detektiert. Diese Ergebnisse deuten auf eine Vielzahl an nebeneinander auftretenden Strukturen hin, denkbar wäre z. B. eine Mischung aus einzähnig und zweizähnig adsorbierten Molekülen. Aus den erhaltenen Daten konnte außerdem der Winkel für die P-O-Ti Bindungen bestimmt werden. Dieser lag im Bereich von $125\text{--}165^\circ$. Daher konnte eine chelatisierende Anbindung (e und f) ausgeschlossen werden. Von Lushtinetz wurde 2009 eine theoretische Studie veröffentlicht, die DFTB-Rechenmethoden benutzte um die Adsorption auf Titandioxid zu simulieren.^[266] Interessanterweise orientierte man sich an der von Nilsing veröffent-

lichten Arbeit und verwendete das gleiche Molekül (H_3PO_3) und die gleiche Oberfläche (Anatas 101). Erstaunlicherweise erhielt man aber ein konträres Ergebnis. In dieser Studie stellte sich die zweizählige Adsorption, bei der beide Hydroxylgruppen dissoziieren und die P=O-Gruppe eine Wasserstoffbrückenbindung mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ausbildet (Modus j), als die stabilste Struktur heraus. Für Rutil wurde ein analoges Ergebnis erhalten. Ein Modell der stabilsten Anbindung nach Lushtinetz ist in Abbildung 43 gezeigt. Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten sind die zur Phosphonsäure gehörenden Sauerstoffatome dunkelblau eingefärbt.

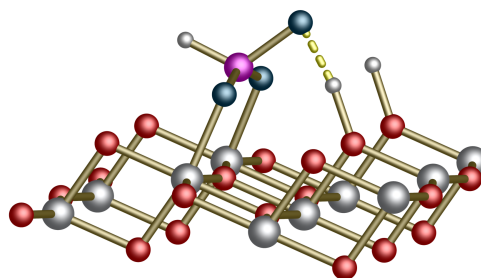


Abb. 43: Modell der von Lushtinetz als stabilsten ermittelten Struktur für die Adsorption von H_3PO_3 auf Anatas (101).^[266]

Theoretische Berechnungen müssen jedoch die Realität in einigen Punkten vereinfachen, um sie in einem Modell abbilden zu können. So gilt die obige Berechnung für eine Temperatur von 0 K im Vakuum. Außerdem geht die Berechnung von einer Anatasoberfläche aus, die im Gegensatz zu einer natürlich vorkommenden Oberfläche keinerlei Defekte oder Hydroxylgruppen aufweist (die in Abbildung 43 gezeigten Hydroxylgruppen kommen durch die Dissoziation der Phosphonsäure zustande). Diese Schwachpunkte sind den Autoren obiger Studie durchaus bewusst und sie setzen sich kritisch mit der Methodik auseinander. Da die Adsorptionsvorgänge normalerweise in polaren Lösungsmitteln stattfinden und gerade die freien Hydroxylgruppen auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielen, ist es fraglich, inwiefern diese Ergebnisse auf die Realität übertragbar sind.

Einen kombinierten Ansatz aus experimentellen und theoretischen Methoden wurde von Pang *et al.* zur Aufklärung dieses Problems benutzt.^[268] Dabei wurde mittels Rastertunnelmikroskopie beobachtet, dass Methylphosphonsäure selektiv an die fünffachkoordinierten Titanatome (Ti_{5c}) auf einer Rutil (110) Oberfläche anbindet. Aus der dabei beobachteten 2×1 Anordnung konnte, unterstützt von DFT-Rechnungen, auf eine verbrückende bidentate dissoziative Adsorption der Methylphosphonsäure geschlossen werden. Weitere experimentelle Studien mittels XPS und TOF-SIMS liefern Hinweise

auf eine Mischung aus monodentaten und verbrückenden bidentaten Anbindungsmodi.^[269,270]

Zusammenfassend ergibt sich aus der Vielzahl an Veröffentlichungen, dass die bidentate verbrückende dissoziative Adsorption von Phosphonsäuren auf Titandioxidoberflächen als die wahrscheinlichste angesehen wird (Modus j in Abbildung 42). Dabei können auch verschiedene Strukturen nebeneinander vorliegen, so liefern einige Studien Belege für eine Mischung aus mono- und bidentater Anbindung.

4.1.7 Bestimmung von Beladungen

Die Menge an immobilisierten Molekülen pro g des modifizierten Materials ist definiert als Beladung B . Zur Bestimmung der Beladung wird der Gehalt eines geeigneten Elements im synthetisierten Material über eine Elementaranalyse ermittelt. Als Element wählt man zweckmäßigerweise Kohlenstoff oder Stickstoff, da sich deren Anteile leicht bestimmen lassen und diese nicht im Trägermaterial vorkommen. Der Vorteil der Berechnung der Beladung über den Stickstoffanteil liegt darin, dass Stickstoff in den häufigsten organischen Lösungsmitteln nicht vorkommt und daher Lösungsmittelrückstände den Anteil an Stickstoff nur geringfügig beeinflussen. Allerdings ist die Anzahl der Stickstoffatome in den immobilisierten Verbindungen meist recht gering, so dass sich die Messungenauigkeit bei der Bestimmung hier stärker auswirkt. Über die folgende Formel lässt sich die Beladung B ausrechnen:

$$B = \frac{P_X}{A_X \cdot n_X}$$

mit B = Stoffmenge des immobilisierten Moleküls in mol *pro g des modifizierten Materials*

P_X = Prozentanteil des Elements X in der Elementaranalyse des modifizierten Materials in Dezimalschreibweise

A_X = Relative Atommasse des Elements X in g/mol

n_X = Anzahl der Atome an Element X im immobilisierten Molekül

Bezieht sich die Beladung, statt auf das Gewicht des synthetisierten Materials, auf die Oberfläche des Metalloxides, ist die Gewichtszunahme des modifizierten Materials aufgrund des immobilisierten Moleküls berücksichtigen. Die folgenden Formeln orientieren sich an einem Artikel von Galan und Berendsen.^[271] Im Unterschied zu dieser Veröffentlichung wurde allerdings auf eine Berücksichtigung des Verlustes von Wasserstoffatomen des Trägermaterials verzichtet, da die Anbindung von Phosphonsäuren, wie

im vorherigen Abschnitt dargelegt, auch nach Mechanismen ablaufen kann, bei denen kein Wasserstoffatomverlust des Trägermaterials auftritt. Unter Berücksichtigung der Gewichtszunahme des modifizierten Materials, erhält man die folgende Formel für die Beladung pro g Trägermaterial, hier mit B_{Tr} abgekürzt:

$$B_{Tr} = \frac{P_X}{A_X \cdot n_X - P_X \cdot M_M}$$

mit B_{Tr} = Stoffmenge des immobilisierten Moleküls in mol pro g des unmodifizierten Trägermaterials

M_M = Molare Masse des immobilisierten Moleküls in g/mol

Für die Berechnung der Beladung bezogen auf die Oberfläche des Trägermaterials muss man zusätzlich durch die Oberfläche dividieren und einen Faktor berücksichtigen. Dadurch ergibt sich die Oberflächenbeladung B_s als Anzahl der Moleküle pro nm² des Trägermaterials.

$$B_s = \frac{6.023 \cdot 10^5 \cdot P_X}{(A_X \cdot n_X - P_X \cdot M_M) \cdot S}$$

mit B_s = Anzahl an immobilisierten Molekülen pro nm² des unmodifizierten Trägermaterials

S = Oberfläche des unmodifizierten Trägermaterials in m²/g

4.1.8 Suzuki-Miyaura-Kupplung mit Palladiumtriphenylphosphan-komplexen

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung ist eine der wichtigsten Reaktionen für die C–C-Bindungsknüpfung.^[24,272–274] Mit der Vergabe des Nobelpreises im Jahre 2010 an Akira Suzuki wurde ihre Bedeutung für die moderne Synthesechemie entsprechend gewürdigt.^[9] Der Vorteil der Reaktion liegt insbesondere darin, dass eine Vielzahl an Boronsäuren kommerziell verfügbar sind. Diese weisen, im Gegensatz zu Organozinnverbindungen, die bei der Stille-Kupplung zum Einsatz kommen, eine relativ geringe Toxizität auf.^[275] Der Katalysezyklus ist in Abbildung 44 dargestellt.^[275] Im ersten Schritt kommt es zu einer oxidativen Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkomplex. Im nächsten Schritt findet ein Austausch des an das Palladium gebundenen Anions mit dem Anion der Base statt (Metathese). Anschließend reagiert der Komplex mit der Boronsäure, die zuvor durch Addition des Basenanions aktiviert wurde (Transmetallierung). Im letzten Schritt erfolgt die Abspaltung des Produkts durch reduktive Eliminierung.

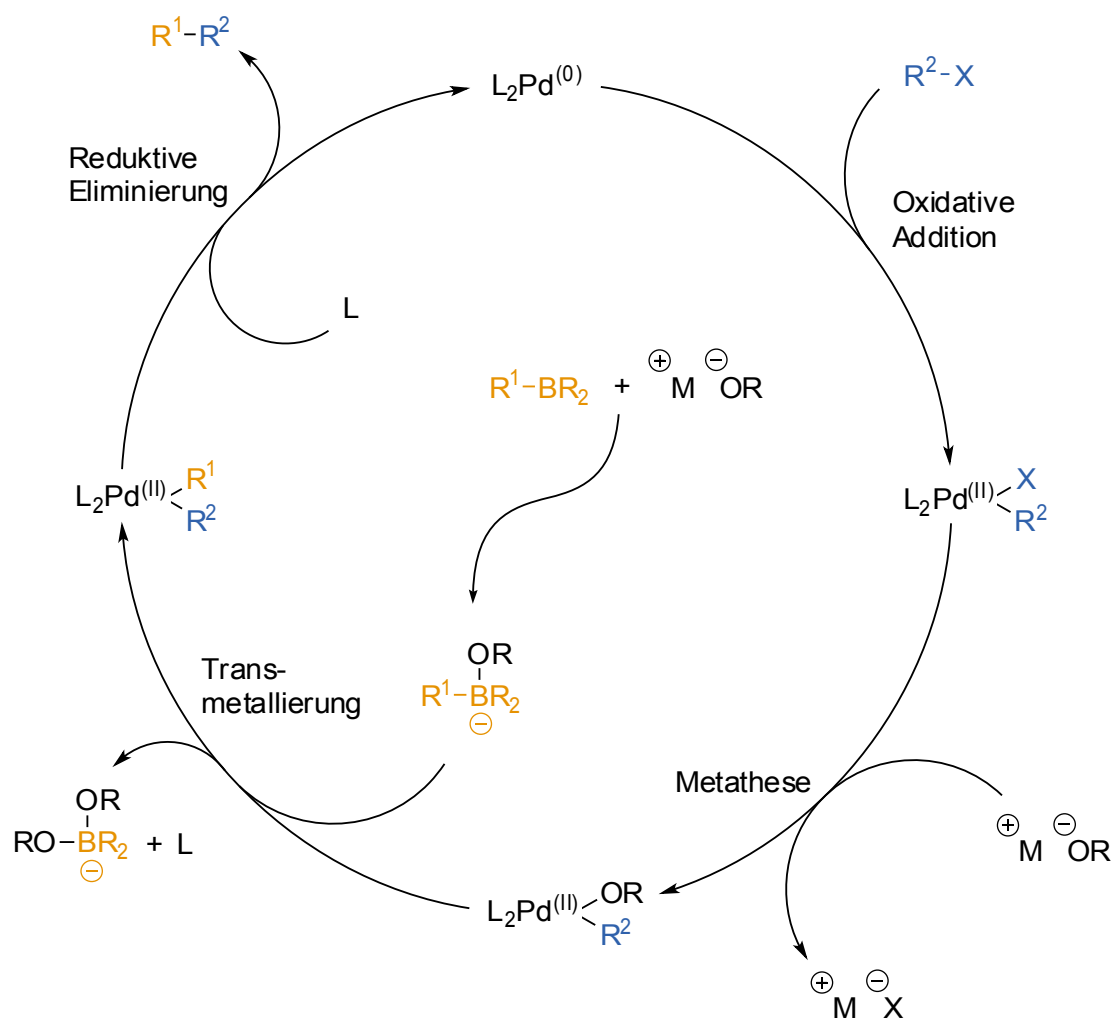


Abb. 44: Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Kupplung.^[275]

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Beispielen für den Einsatz von immobilisierten Triphenylphosphankomplexen für die Suzuki-Miyaura-Kupplung. So wurden bereits einige auf Polymeren immobilisierte Palladiumtriphenylphosphankomplexe für diese Reaktion eingesetzt.^[276–284] In den letzten Jahren wurde bevorzugt Kieselgel als Trägermaterial verwendet.^[40,285] So wurde von Dufaud *et al.* der in Abbildung 45 dargestellte, auf SBA-15 immobilisierte Ligand für die Kupplung von Arylchloriden mit Arylboronsäuren verwendet.^[286] In der Arbeitsgruppe Thiel wurde bereits von Lei Wang ein Ligand über einen Trialkoxysilanlinker auf Kieselgel immobilisiert und für die Suzuki-Miyaura-Kupplung getestet.^[287,288]

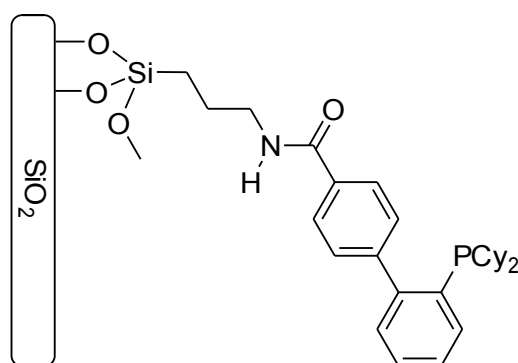


Abb. 45: Von Dufaud *et al.* immobilisierter Ligand für die Suzuki-Miyaura-Kupplung.^[286]

Neben der Immobilisierung auf festen Trägermaterialien wurde die Suzuki-Miyaura-Kupplung auch bereits mit Hilfe von wasserlöslichen Liganden als Zweiphasenkatalyse durchgeführt.^[34] Eine relative neue Entwicklung ist die Verwendung von Palladiumnanopartikeln, die auf verschiedenen Trägermaterialien heterogenisiert sind, als Katalysator für die Suzuki-Miyaura-Kupplung.^[289,290]

In der Literatur ist die Frage, welcher Natur die katalytisch aktive Spezies bei der palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung ist, noch nicht abschließend geklärt. So gibt es Hinweise darauf, dass bei den immobilisierten Katalysatoren die Katalyse oft von geringen Mengen an ausgeblutetem Palladium verursacht wird.^[291,292] In einer Studie von Fairlamb *et al.* aus dem Jahre 2010 wurden mittels XAS- und XPS-Untersuchungen Anzeichen dafür gefunden, dass die Kupplung auch heterogen an den Defektstellen von Palladiumnanopartikeln ablaufen kann.^[293]

4.1.9 Hydrierung von Alkenen mit Rhodiumtriphenylphosphan-komplexen

Von Wilkinson wurde 1965 der nach ihm benannte Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ entdeckt und für die Hydrierung von Alkenen eingesetzt.^[19,294] Der Mechanismus, nach der die Hydrierung verläuft, wurde von Halpern mittels kinetischer und spektroskopischer Untersuchungen aufgeklärt (Abbildung 46):^[295,296] Im ersten Schritt kommt es zu einer oxidativen Addition eines Wasserstoffmoleküls an das Rhodiumzentrum. Anschließend koordiniert das Alken an das Rhodiumatom und ersetzt dabei ein Lösungsmittelmolekül. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die danach erfolgende Insertion des Alkens in die Rhodiumhydridbindung. Im letzten Schritt erfolgt die reduktive Eliminierung des Alkans und der Ausgangskomplex wird regeneriert.

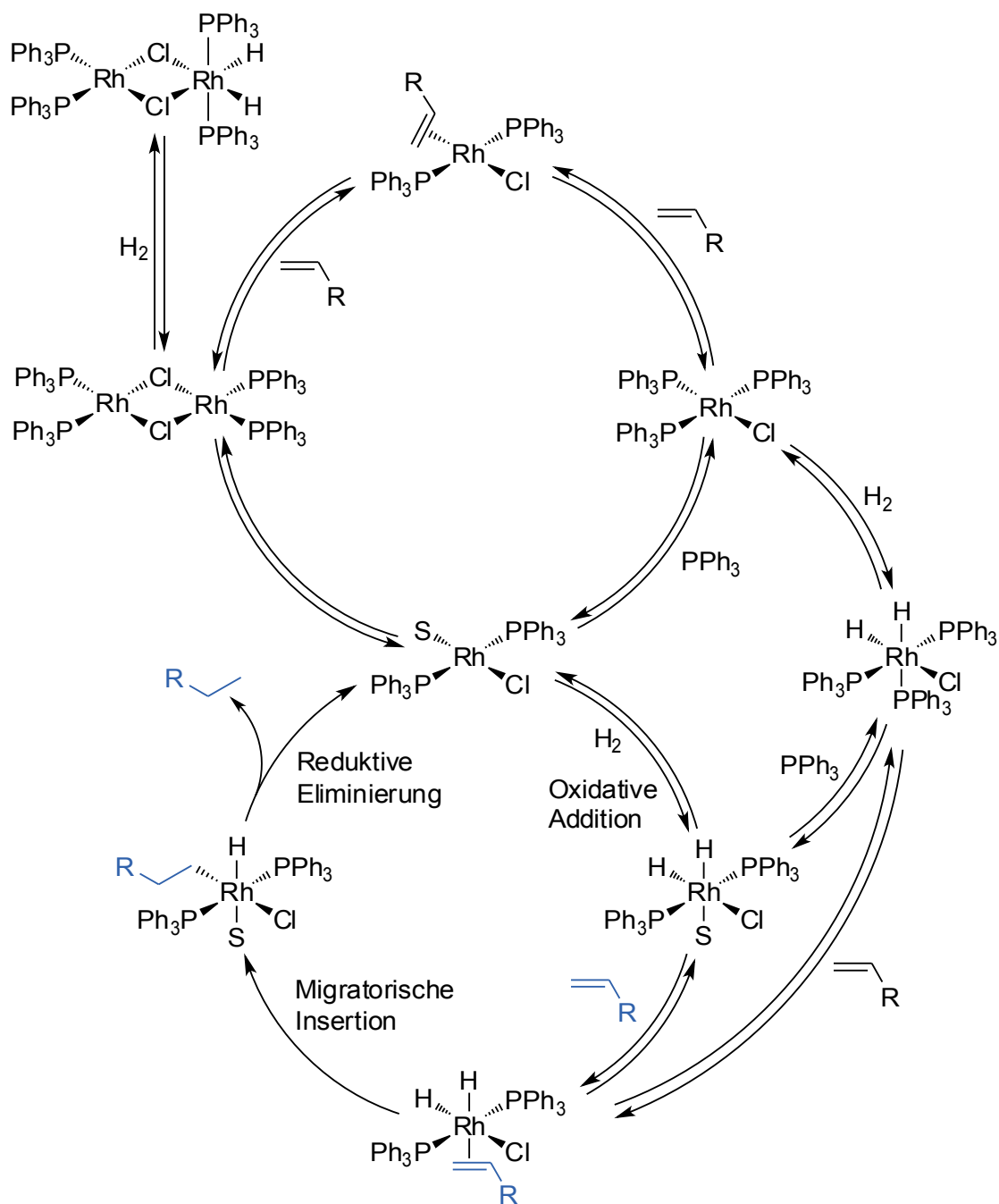


Abb. 46: Katalysezyklus der Hydrierung von Alkenen mit dem Wilkinson-Katalysator.^[295,296]

Die Katalyse kann dabei auch über andere Pfade verlaufen. So kann der Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ebenfalls ein Wasserstoffmolekül addieren und anschließend unter Verlust eines PPh_3 -Liganden das Alken koordinieren. Die Addition von Wasserstoff an $[\text{RhSCl}(\text{PPh}_3)_2]$ verläuft jedoch sehr viel schneller als die Addition an $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, so dass der Großteil der Reaktion über $[\text{RhSCl}(\text{PPh}_3)_2]$ erfolgt. In Abwesenheit von Wasser-

stoff kann der Komplex $[\text{RhSCl}(\text{PPh}_3)_2]$ auch dimerisieren und einen chloridoverbrückten zweikernigen Komplex ausbilden.

In der Literatur sind bereits einige Beispiele dokumentiert, in denen versucht wurde, den Wilkinson-Katalysator oder den verwandten Komplex $[\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2]$ auf verschiedenen Trägermaterialien zu immobilisieren.^[297–300] Insbesondere die Gruppe um Blümel hat sich in den letzten Jahren intensiv mit dem Thema beschäftigt.^[301–305] Das neuste Katalysatorsystem von Blümel *et al.* beruht auf einer ionischen Anbindung eines Chelatliganden an Kieselgel (Abbildung 47).^[301] Der Katalysator kann dreißigmal wiederverwendet werden. Bei der Katalyse wird die Bildung von Rhodiumnanopartikeln beobachtet.

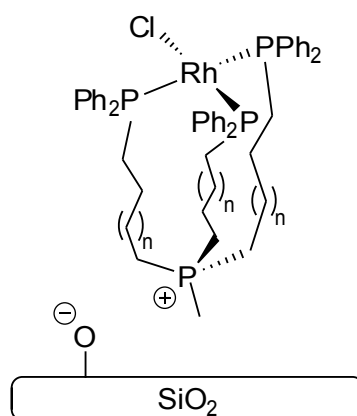


Abb. 47: Von Blümel *et al.* immobilisierter Wilkinson-Komplex.^[301]

In der Arbeitsgruppe Thiel wurde bereits von Lei Wang ein Triphenylphosphanrhodiumkomplex über Trialkoxysilanankergruppen auf SBA-15 immobilisiert und erfolgreich zur Hydrierung von Alkenen eingesetzt.^[306]

4.2 Synthese eines Triphenylphosphanliganden mit einer Phosphonsäureesterankergruppe

Wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt zeigte sich, dass der Weg, den Linker durch die Bildung eines Pyrimidinrings mit der Triphenylphosphankomponente zu verknüpfen, mit zahlreichen Problemen behaftet war (Abbildung 48).

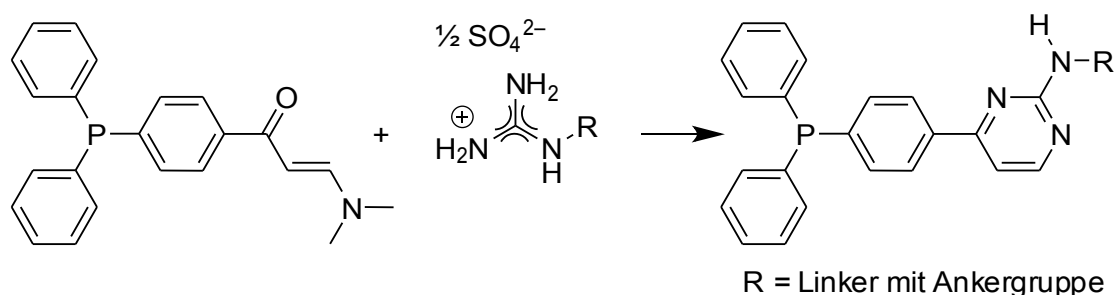


Abb. 48: Verknüpfung eines Linkers mit Triphenylphosphan über die Bildung eines Pyrimidinrings.

Zum einen erwies es sich teilweise als schwierig, aus den Aminen die entsprechenden Guanidine in zufriedenstellenden Ausbeuten zu generieren, zum anderen war auch die Aufreinigung der Guanidine durch mehrfaches Umkristallisieren sehr zeitaufwendig. Außerdem konnte die wichtigste geplante Ankergruppe, die Phosphonsäurealkylesterfunktion, über die geplante Syntheseroute überhaupt nicht realisiert werden, da sich der entsprechende Guanidinopropylphosphonsäurealkylester auf diesem Weg nicht synthetisieren ließ. Ein weiteres Problem bestand darin, dass sich für die Bildung des Pyrimidinrings selbst nur mäßige Ausbeuten erzielen ließen. Da der Pyrimidinring keinerlei Funktion im Liganden übernimmt, wurde beschlossen auf diesen im Sinne der Atomökonomie zu verzichten.

Der neue Syntheseweg sollte nach Möglichkeit diese Probleme vermeiden und einfacher durchführbar sein. Vorbild für die hier verwendete Strategie war der von Lei Wang in ihrer ersten Veröffentlichung benutzte Weg (Abbildung 49).^[287]

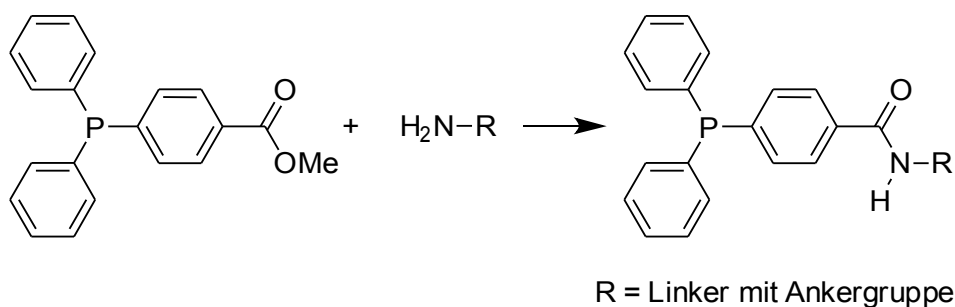


Abb. 49: Verknüpfung eines Linkers mit Triphenylphosphan über die Bildung eines Amids.

Hierbei wird der Linker über die Bildung eines Amids an die Triphenylphosphankomponente angebunden. Dies geschieht durch die Reaktion zwischen 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester und einem Amin. Das Amin ist dabei mit dem Linker und der Ankergruppe verknüpft.

Für Trialkoxysilane als Ankergruppe sind entsprechende Linker zu einem günstigen Preis kommerziell erhältlich. Um Liganden auf Metalloxidoberflächen, die nicht aus SiO_2 bestehen zu verankern, werden allerdings andere Ankergruppen benötigt. Für diese Oberflächen sind Phosphonsäuren gefolgt von Carbonsäuren am geeignetsten.^[238,241] Entsprechende Phosphonsäuren sind jedoch nur zu einem unverhältnismäßig hohen Preis kommerziell verfügbar, so dass zunächst eine Synthese für einen geeigneten Linker erarbeitet werden sollte. Aus diesen Vorüberlegungen ergibt sich die in Abbildung 50 dargestellte Strategie für den Syntheseplan.

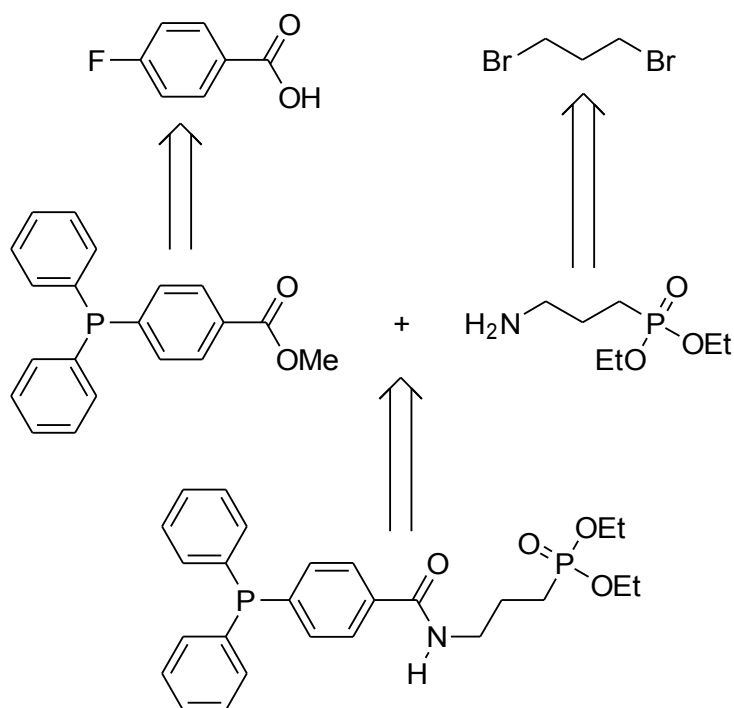


Abb. 50: Retrosynthese für einen Triphenylphosphanliganden mit Phosphonsäureesterankergruppe.

Der hier gezeigte Reaktionsweg hat den Vorteil, dass es sich dabei um eine konvergente Syntheseroute handelt. Dadurch, dass beide Komponenten erst im letzten Schritt über die Bildung des Amids verknüpft werden, beträgt die längste lineare Sequenz für die Synthese des Liganden nur wenige Schritte, wodurch die Gesamtausbeute gegenüber einer rein linearen Syntheseroute erheblich verbessert wird.^[307]

Die Synthese der benötigten Triphenylphosphankomponente 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester (**32**) wurde bereits von Andreas Reis in seiner Dissertation vorgestellt.^[51] Daher soll an dieser Stelle nur noch einmal kurz auf die entsprechenden Schritte für die Synthese dieser Verbindung eingegangen werden. Als Ausgangsstoff dient die kommerziell sehr günstig erhältliche 4-Fluorbenzoesäure. Diese kann mit Methanol und konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen unter Rückfluss in sehr guten Ausbeuten (93 %) verestert werden. Dieser Schritt ist notwendig, um im darauffolgenden Schritt die Reaktion der Carbonsäuregruppe mit Diphenyltrimethylsilylphosphan zu verhindern. Nachdem die Säuregruppe so geschützt wurde, wird **31** unter CsF-Katalyse mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) umgesetzt, um 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester (**32**) zu erhalten (Abbildung 51).

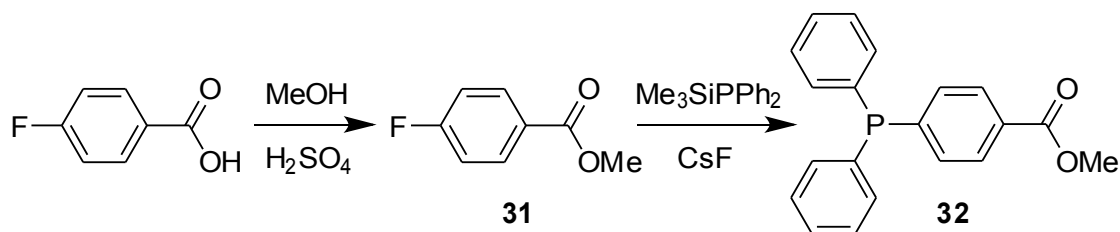


Abb. 51: Synthese von **32**.

Diese Reaktion kann mit nahezu quantitativer Ausbeute im 100-g-Maßstab durchgeführt werden. Da beide Reaktionen mit einer Ausbeute von über 90 % ablaufen, erhält man eine hervorragende Gesamtausbeute von 89 % (93 % \times 96 %) für die Verbindung **32**. Diese gesamte Reaktionssequenz kann dabei in recht großen Reaktionsansätzen von 50–100 g durchgeführt werden, so dass mit geringem Aufwand eine ausreichende Menge an Ausgangssubstanz für die Synthese des Liganden zur Verfügung steht.

Die Synthese der Linkerkomponente gestaltete sich etwas aufwendiger. Als Ausgangssubstanz wurde 1,3-Dibrompropan ausgewählt. Diese Verbindung lässt sich leicht durch Reaktion mit Triethylphosphit zum Phosphonsäurediethylester **34** umsetzen (Abbildung 52).

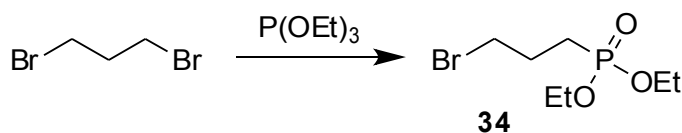


Abb. 52: Synthese von **34** mittels Arbuzov-Reaktion.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Arbuzov-Reaktion, eine der gebräuchlichsten Methoden, eine Phosphonsäurealkylestergruppe in ein Molekül einzuführen.^[79,275] Die Isolierung des Produkts erfolgte über eine fraktionierte Vakuumdestillation und gelang mit einer Ausbeute von 63 %. Dies liegt im Rahmen der für diese Umsetzung in der Literatur beschriebenen Ausbeuten.^[308–310] Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 53 dargestellt.

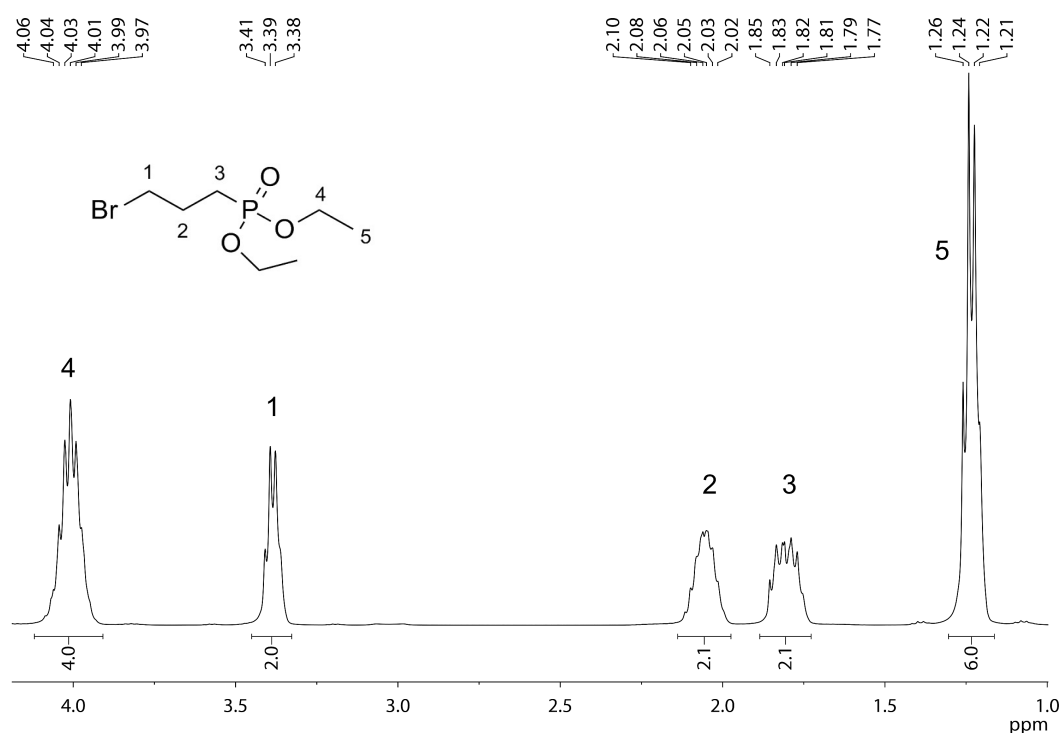


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum von **34**.

Die Signale der Propylkette verursachen die drei Multipletts bei 3.39, 2.05 und 1.81 ppm, wobei die Methyleinheit, die mit dem Bromatom verknüpft ist, am stärksten entschirmt wird und daher am weitesten tieffeldverschoben erscheint. Die Ethoxygruppen am Phosphor sind für die Signale bei 4.03 ppm (CH_2) und bei 1.22 ppm (CH_3) verantwortlich.

In Abbildung 54 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **34** wiedergegeben. Auffällig sind hierbei die charakteristischen PC-Kopplungen. Das am nächsten zum Phosphor liegende C-Atom weist eine Kopplungskonstante von 142.6 Hz auf. Entfernt man sich entlang der Propylkette vom Phosphoratom, beträgt die nächste Kopplung 4.0 Hz und die Kopplung mit dem äußersten C-Atom über drei Bindungen 18.6 Hz. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer Studie von Gancarz *et al.*, die für eine ver-

gleichbare Propylphosphonsäureester-Verbindung Kopplungskonstanten von 135.7 Hz ($^1J_{\text{PC}}$), 2.2 Hz ($^2J_{\text{PC}}$) und 17.8 Hz ($^3J_{\text{PC}}$) ermittelten.^[311] Das Phänomen, dass die $^3J_{\text{PC}}$ Kopplungskonstanten größer als $^2J_{\text{PC}}$ Kopplungskonstanten sind, wird durchaus häufig bei Phosphorverbindungen beobachtet.^[312] Die Ethoxykohlenstoffatome weisen ebenfalls Kopplungskonstanten von 6.2 Hz (CH_2), respektive 5.8 Hz (CH_3) auf.

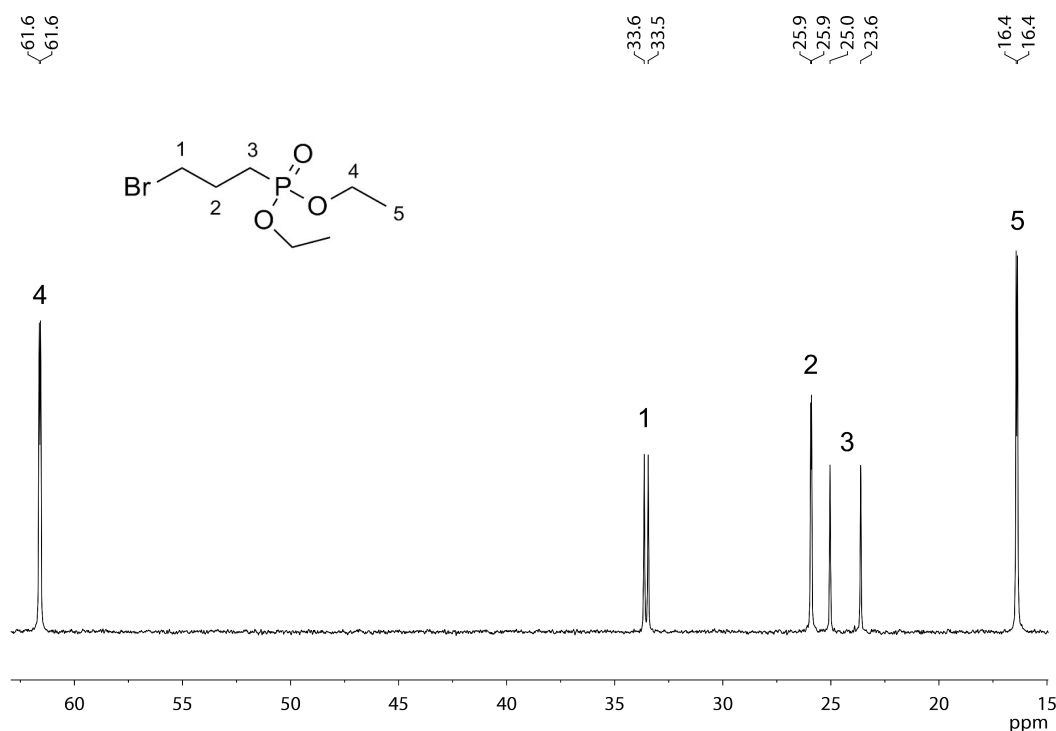


Abb. 54: ^{13}C -NMR-Spektrum von **34**.

Nachdem ein Bromatom durch eine Phosphonsäureestergruppe ersetzt worden war, bestand die Aufgabe nun darin, das zweite Bromatom durch ein Amin zu ersetzen, um einen Verknüpfungspunkt für die Amidbildung zu generieren. Ein Problem hierbei besteht darin, selektiv nur primäre Amine herzustellen und eine Mehrfachalkylierung desamins zu verhindern. Um dieses Problem zu lösen, sind in der Literatur eine Vielzahl von Methoden beschrieben.^[313] Eine häufig verwendete Strategie besteht darin, ein Halogenalkan mit einem bereits zweifach oder dreifach substituierten Amin umzusetzen. Nach der Reaktion werden diese Schutzgruppen dann abgespalten, um das primäre Amin freizusetzen.

Ein gebräuchliches Beispiel hierfür ist die Delépine-Reaktion.^[314,315] Hierbei wird das Halogenalkan zuerst mit Hexamethylentetramin umgesetzt, so dass das quartäre Ammo-

niumsalz entsteht. Diese Zwischenstufe kann durch Salzsäure zum Hydrochloridsalz des primären Amins umgewandelt werden (Abbildung 55).

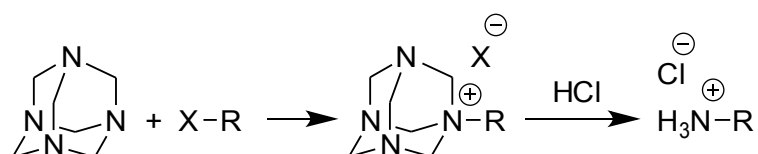


Abb. 55: Synthese eines primären Amins mittels Delépine-Reaktion.

Ausgehend von **34** wurde über eine Delépine-Reaktion versucht, das Bromatom durch eine Aminogruppe zu ersetzen. Diese Reaktion führt jedoch nicht zum Erfolg. Da bereits die Bildung des Hexamethylenetetraminsalzes nur sehr unzureichend funktionierte, wurde auf eine Optimierung der Reaktion verzichtet und stattdessen nach einer Alternative gesucht.

Eine weitere Methode, die nach dem oben beschriebenen Prinzip arbeitet, ist die Gabriel-Synthese. Hierbei setzt man ein Phthalimidsalz mit einem Halogenalkan um. Aus der entstehenden Zwischenstufe wird durch Säure oder Base das primäre Amin freigesetzt.^[316] Heutzutage findet meist die Variante nach Ing-Manske Anwendung, bei der das *N*-Alkylphthalimid mittels Hydrazin geöffnet wird und zu Phthalsäurehydrazid und dem primären Amin reagiert (Abbildung 56).^[317]

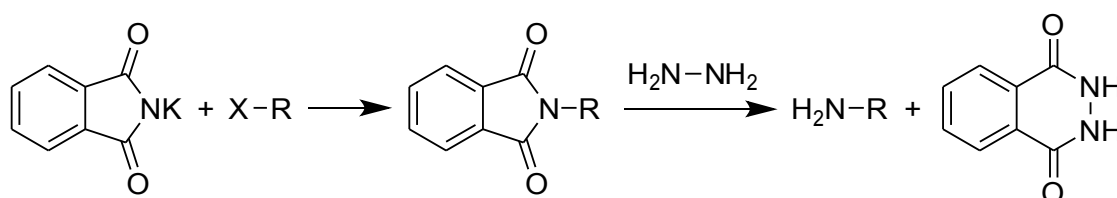


Abb. 56: Synthese eines primären Amins mittels Gabriel-Synthese nach der Ing-Manske Variante.

Mittels dieser Reaktion konnte das gewünschte Produkt erhalten werden, allerdings wurden nur sehr unbefriedigende Ausbeuten von ca. 25 % erzielt. Die Umsetzung von **34** über die Gabriel-Synthese zum gewünschten Produkt ist bereits in der Literatur beschrieben worden.^[318,319] Auch in diesen Veröffentlichungen konnten nur Ausbeuten von ca. 30 % erhalten werden. Da es in mehreren Anläufen nicht gelang, die Ausbeuten signifikant zu steigern, wurde dieser Syntheseweg verworfen und nach einem alternativen Zugang gesucht.

Eine andere Möglichkeit, primäre Amine aus Halogenalkan zu synthetisieren, besteht darin, eine Azidgruppe einzuführen und diese anschließend zu reduzieren.^[320,321] Im Ver-

gleich zu den beiden vorher vorgestellten Methoden ist dieses Vorgehen zur Erzeugung eines primärenamins sehr mild und kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Synthese des Azids erfolgte durch Umsetzen von **34** mit einem Überschuss an Natriumazid in Aceton. Das Produkt wird über diese Reaktion in quantitativer Ausbeute erhalten. Um das Azid zu reduzieren, gibt es mehrere Methoden. Zuerst wurde versucht, das Amin über eine Hydrierung mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle zu erhalten. Diese Umsetzung ist für Azidopropylphosphonsäurediethylester bereits in der Literatur dokumentiert.^[322] Für diese Umsetzung wurden schwankende Ergebnisse erhalten. In einigen wenigen Fällen gelang die Hydrierung reibungslos, sehr oft kam es allerdings zu keiner Reaktion oder die Reaktion verlief nicht vollständig. Um dieses Problem zu lösen, wurden verschiedene Chargen an Palladium auf Aktivkohle getestet und die Reaktion bei erhöhtem Druck (5 bar) durchgeführt. Jedoch ließ sich auch so keine dauerhafte Verbesserung erzielen, die Ergebnisse zwischen den einzelnen Versuchsdurchführungen variierten immer noch sehr stark.

Eine Alternative zur Hydrierung des Azids ist die Staudinger-Reaktion, dargestellt in Abbildung 57.^[323] Dabei wird ein Azid mit Triphenylphosphan zum Iminophosphoran umgesetzt. Dieses reagiert nach Zugabe von Wasser zum primären Amin und Triphenylphosphanoxid.

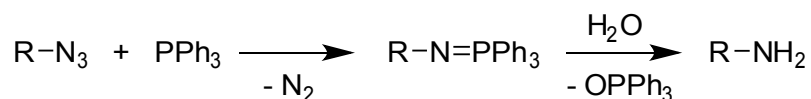
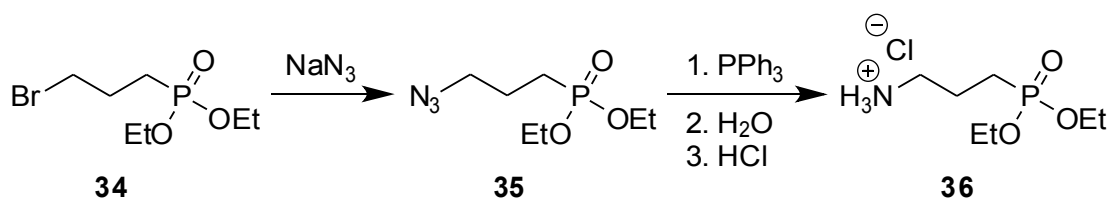
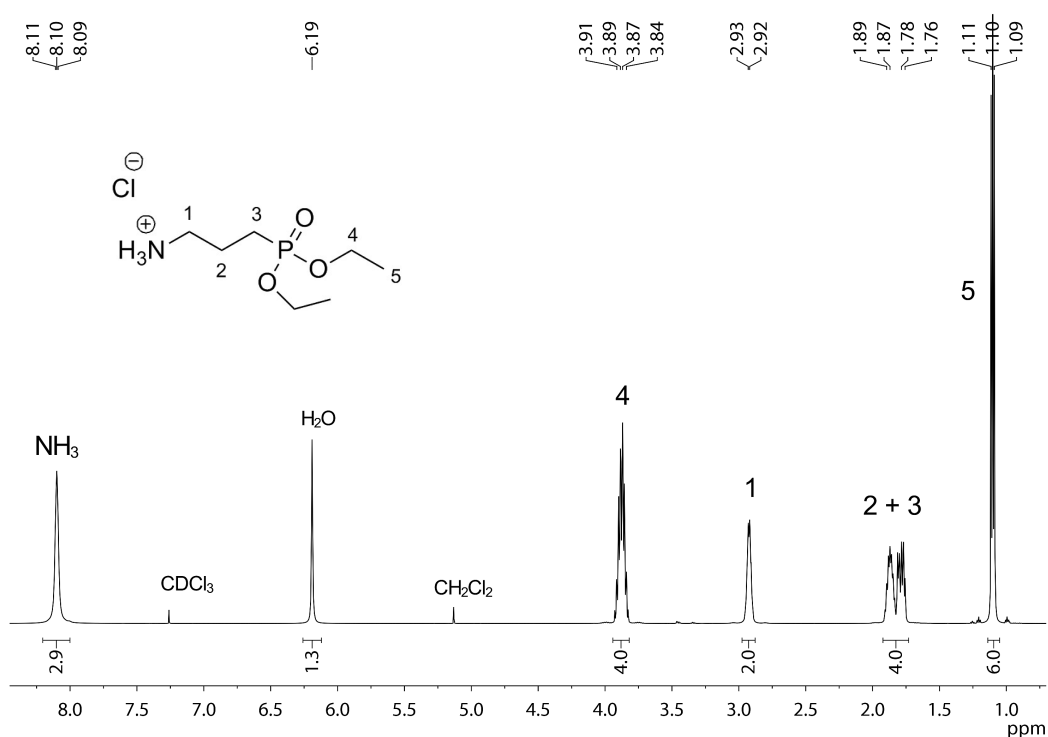


Abb. 57: Staudinger-Reaktion mit anschließender Hydrolyse.

Mit Hilfe der Staudinger-Reaktion konnte das Azid reproduzierbar zum Amin umgesetzt werden. Die Ausbeuten hierfür waren quantitativ. Ein Problem stellte jedoch die Verunreinigung des Produkts mit Resten an Triphenylphosphanoxid dar. Um dieses effizient abzutrennen, wurde das Amin in das entsprechende Hydrochlorid überführt und mehrmals mit Dichlormethan im Scheidetrichter gewaschen. Das Hydrochlorid verblieb dabei in der wässrigen Phase und das Triphenylphosphanoxid konnte vollständig entfernt werden. Ein weiterer Vorteil das Amin in Form des Hydrochlorids zu isolieren besteht darin, dass ein Feststoff als Produkt statt einem Öl erhalten wird, was die Handhabung wesentlich erleichtert. In Abbildung 58 ist der gesamte Syntheseweg ausgehend von **34** zum primären Amin **36** dargestellt.

Abb. 58: Synthese von **36**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **36** in Abbildung 59 zeigt die protonierte Aminfunktion bei 8.10 ppm. Bei 6.19 ppm erscheint ein breites Signal, das von Wasser im Produkt herrührt. Über die Integrale lässt sich der Wasseranteil im Produkt auf 0.65 Moleküle Wasser pro Produktmolekül bestimmen. Die Methyleinheit 1 ist im Vergleich zur Verbindung **34** nicht so stark entschirmt und tritt nun bei 2.93 ppm in Erscheinung. Die restlichen Signale verändern sich gegenüber der Ausgangsverbindung kaum.

Abb. 59: ^1H -NMR-Spektrum von **36**.

Nachdem nun ein entsprechender Linker **36** und die Triphenylphosphankomponente **32** synthetisiert waren, konnte die Verknüpfung beider Moleküle über eine Amidfunktion in Angriff genommen werden. Zuerst wurde versucht, analog zu der von Lei Wang ver-

wendeten Methode beide Komponenten mittels thermischer Aminolyse mit Natrium-methanolat als Katalysator zu verknüpfen.^[287] Dabei zeigte sich, dass mit dieser Methode keinerlei Reaktion erfolgte. Außerdem kam es zur teilweisen Zersetzung des Phosphonsäureesters.

Als Alternative boten sich diverse Verknüpfungsmethoden aus der Peptidchemie an. Diese Methoden haben den Vorteil, dass sie unter milden Reaktionsbedingungen ablaufen und eine Vielzahl an funktionellen Gruppen tolerieren.^[324] Um diese Methoden anwenden zu können, musste zuerst die Methylesterfunktion in Verbindung **32** in eine reaktivere Carbonsäure umgewandelt werden. Dies war durch Erhitzen des Esters unter Rückfluss in wässriger Kaliumhydroxidlösung möglich (Abbildung 60). Nach saurer Aufarbeitung konnte die Carbonsäure in quantitativer Ausbeute isoliert werden.

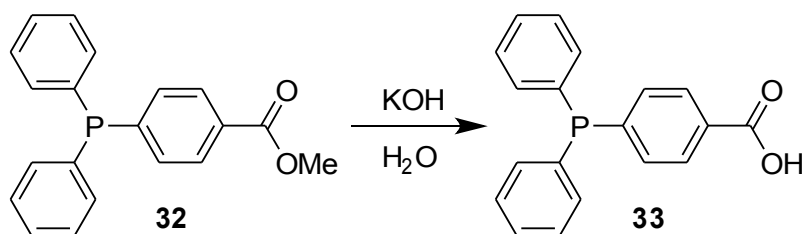


Abb. 60: Synthese von **33**.

Um Amidbindungen zwischen Aminosäuren zu knüpfen, stehen eine Vielzahl an Kupplungsreagenzien zur Verfügung.^[325] Das generelle Prinzip dabei ist die *in-situ*-Erzeugung einer aktivierten Zwischenstufe, meist ein Ester, Anhydrid oder Acylisoharnstoff, die dann mit dem Amin reagiert. Die erste Substanzklasse, die als Kupplungsreagenzien eingesetzt wurde, waren Carbodiimide. Als bekanntester Vertreter gilt *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), das seit 1955 Anwendung findet (Abbildung 61 links).^[326]

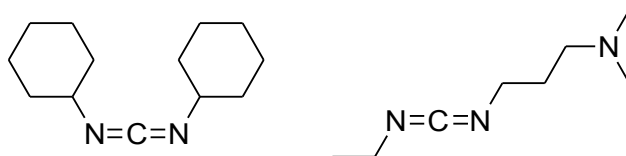


Abb. 61: Struktur von DCC (links) und EDC (rechts).

Mit Hilfe von DCC gelang die Verknüpfung von **32** und **36** in guten Ausbeuten. Die Reaktion wurde unter Zusatz von katalytischen Mengen an DMAP und einem Äquivalent Triethylamin (zur Generierung des freienamins) in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Das erhaltene Produkt wies allerdings noch beträchtliche Ver-

unreinigungen an Dicyclohexylharnstoff (DCU) auf, der während der Reaktion als Abbauprodukt aus DCC entsteht. Da DCU in den meisten Lösungsmitteln relativ unlöslich ist, ließ sich ein Großteil durch Filtrieren entfernen. Ein kleiner Teil konnte jedoch auch durch mehrmaliges Filtrieren nicht entfernt werden. Da die Synthese des Liganden in einem relativ großem Maßstab durchgeführt werden sollte, schied die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie aus.

Das Problem durch Verunreinigungen an DCU kann umgangen werden, indem man Carbodiimide einsetzt, deren Abbauprodukte in Wasser löslich sind. Dadurch kann nach der Reaktion das entstehende Harnstoffderivat einfach durch Waschen im Scheidetrichter mit Wasser entfernt werden. Ein solches Carbodiimid ist *N*-(3-Dimethylamino-propyl)-*N'*-ethylcarbodiimid (EDC) (Abbildung 61 rechts).^[327] Aufgrund der besseren Handhabbarkeit wird meist das Hydrochloridsalz eingesetzt.

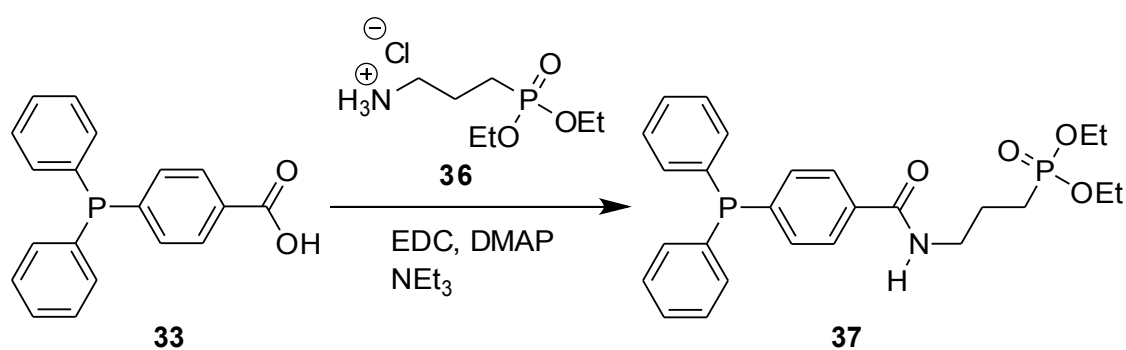
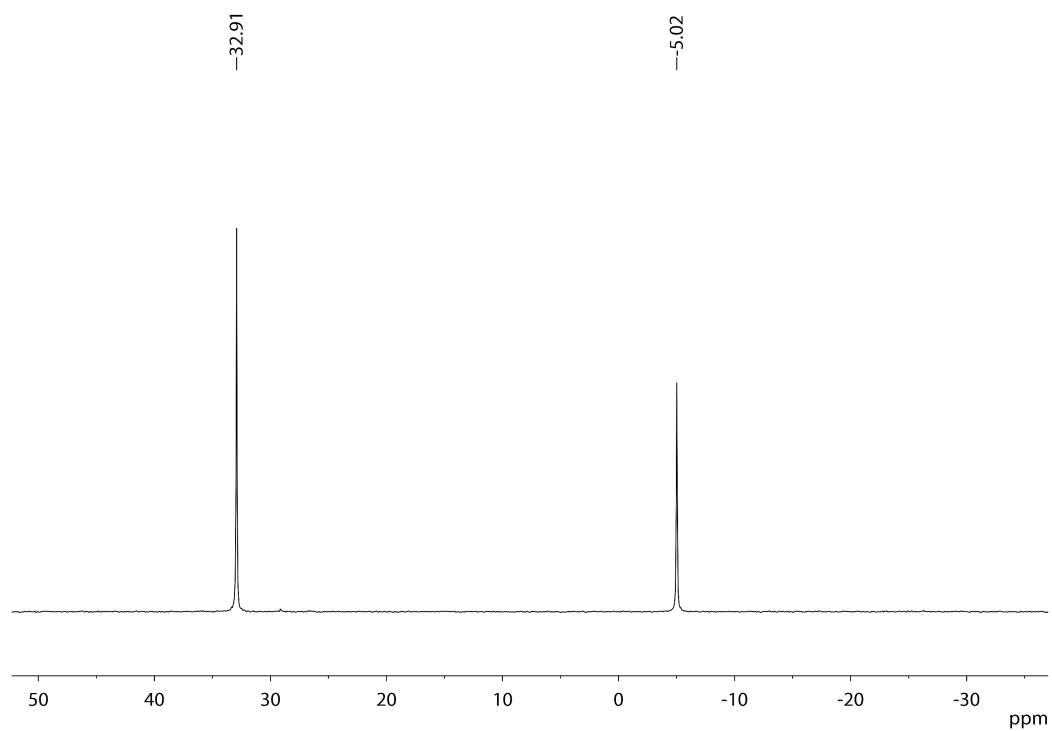
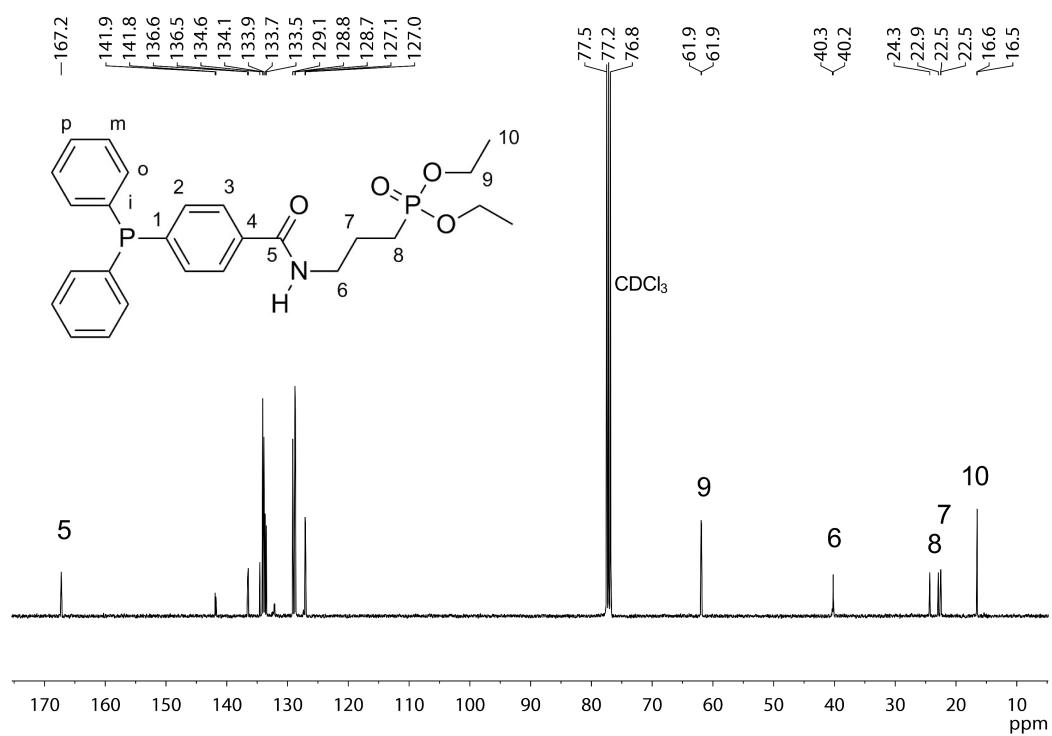


Abb. 62: Verknüpfung von 33 und 36 zu Verbindung 37.

Das Amid 37 wurde, wie in Abbildung 62 dargestellt, unter Einsatz von EDC, DMAP und Triethylamin synthetisiert. Durch Waschen mit 1-molarer Salzsäure wurde das aus EDC entstandene Harnstoffderivat entfernt. Das Produkt konnte sehr sauber in einer Ausbeute von 75 % erhalten werden und wurde umfangreich charakterisiert.

In Abbildung 63 ist das ¹H-NMR-Spektrum gezeigt. Man erkennt sehr gut, wie die Methyleninheit 6 durch die Bildung des Amids um ca. 0.6 ppm im Vergleich zum Amin zu tieferem Feld verschoben wird. Die beiden restlichen Gruppen der Propyleinheit überlappen sich nun und bilden ein Multipllett von 1.98 bis 1.72 ppm. Die aromatischen Protonen bilden ein großes Multipllett um 7.30 ppm, einzig die H3-Protonen werden durch die benachbarte Amidfunktion so stark entschirmt, dass sie als einzelnes Signal bei 7.80 ppm erscheinen.

Abb. 64: ^{31}P -NMR-Spektrum von 37.Abb. 65: ^{13}C -NMR-Spektrum von 37.

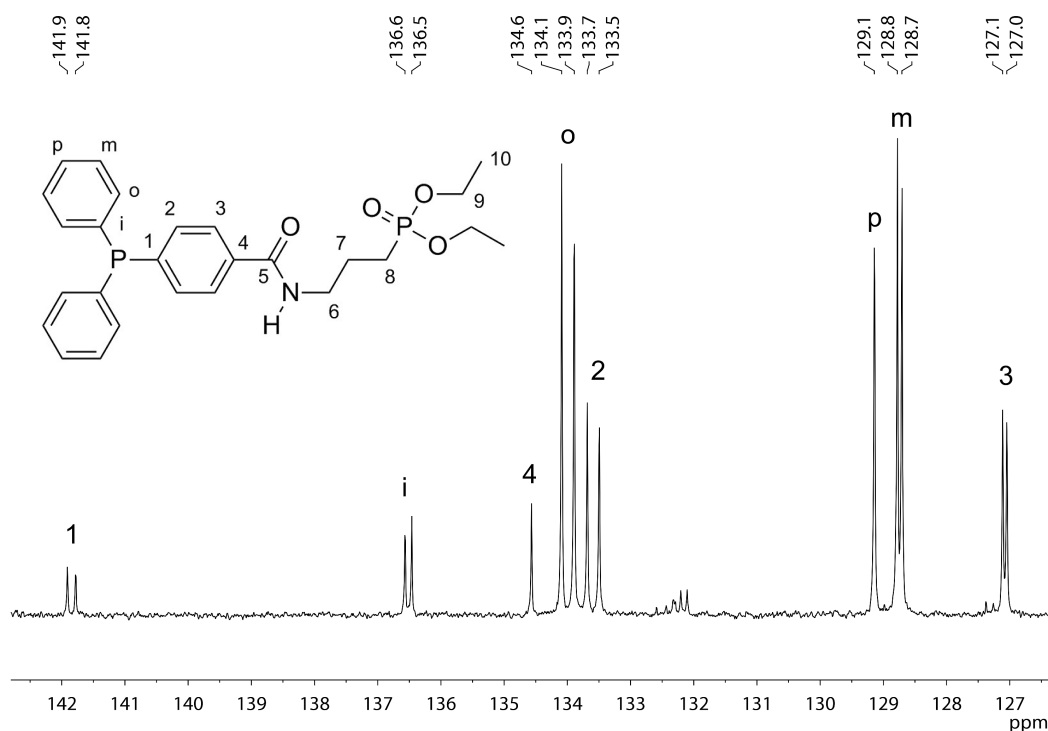


Abb. 66: Aromatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von **37**.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für Triphenylphosphan sind in Abbildung 15 auf Seite 16 dargestellt. Verbindung **37** weist für die beiden unsubstituierten Phenylringe ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie für Triphenylphosphan auf. Am substituierten Benzolring sind die Signale 1 und 4 im Vergleich dazu durch die Amidfunktion stark tieffeldverschoben. Aufgrund der langen Messdauer für das ^{13}C -NMR-Spektrum kam es zu einer sehr geringen Oxidation des Liganden, welche für das schwache Signal bei 132.2 ppm verantwortlich ist.

Durch Umkristallisieren aus Methanol gelang es, röntgenstrukturtaugliche Kristalle von **37** zu erhalten (Abbildung 67). Das Produkt kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n$. Dabei ist das Molekül in Bezug auf die beiden unsubstituierten Phenylgruppen und die beiden Ethoxyeinheiten fehlgeordnet. Diese Fehlorderungen wurden in den folgenden Abbildungen nicht gezeigt, um die Darstellung der Strukturen übersichtlicher zu gestalten.

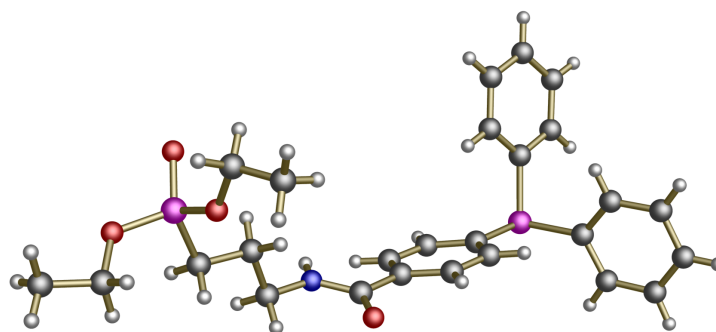


Abb. 67: Festkörperstruktur von 37.

Der Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen beträgt 11.50 Å. Das C-4-Kohlenstoffatom ist dabei 7.25 Å vom Phosphoratom der Phosphonsäureestergruppe entfernt. Zwischen der planaren Amidgruppe und dem Phenylring beträgt der Torsionswinkel 19.13°. Im Festkörper bilden sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen aus. Dabei sind zwei Moleküle miteinander paarweise über zwei Wasserstoffbrücken verknüpft (Abbildung 68). Der Abstand $\text{NH}\cdots\text{O}$ beträgt 2.12 Å, ein typischer Wert für eine Wasserstoffbrückenbindung diesen Typs.^[81]

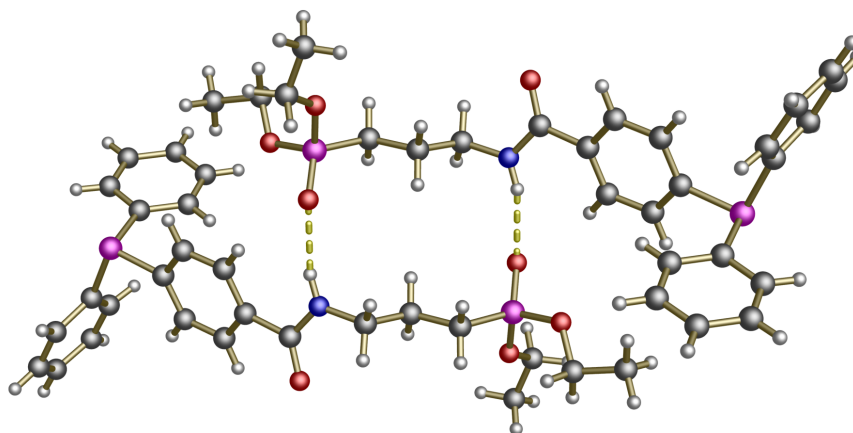


Abb. 68: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von 37.

Zusammenfassend ist in Abbildung 69 die Übersicht der vollständigen Syntheseroute von Verbindung 37 dargestellt. Neben den Verbindungsnummern sind dabei jeweils die Ausbeuten des entsprechenden Schritts angegeben.

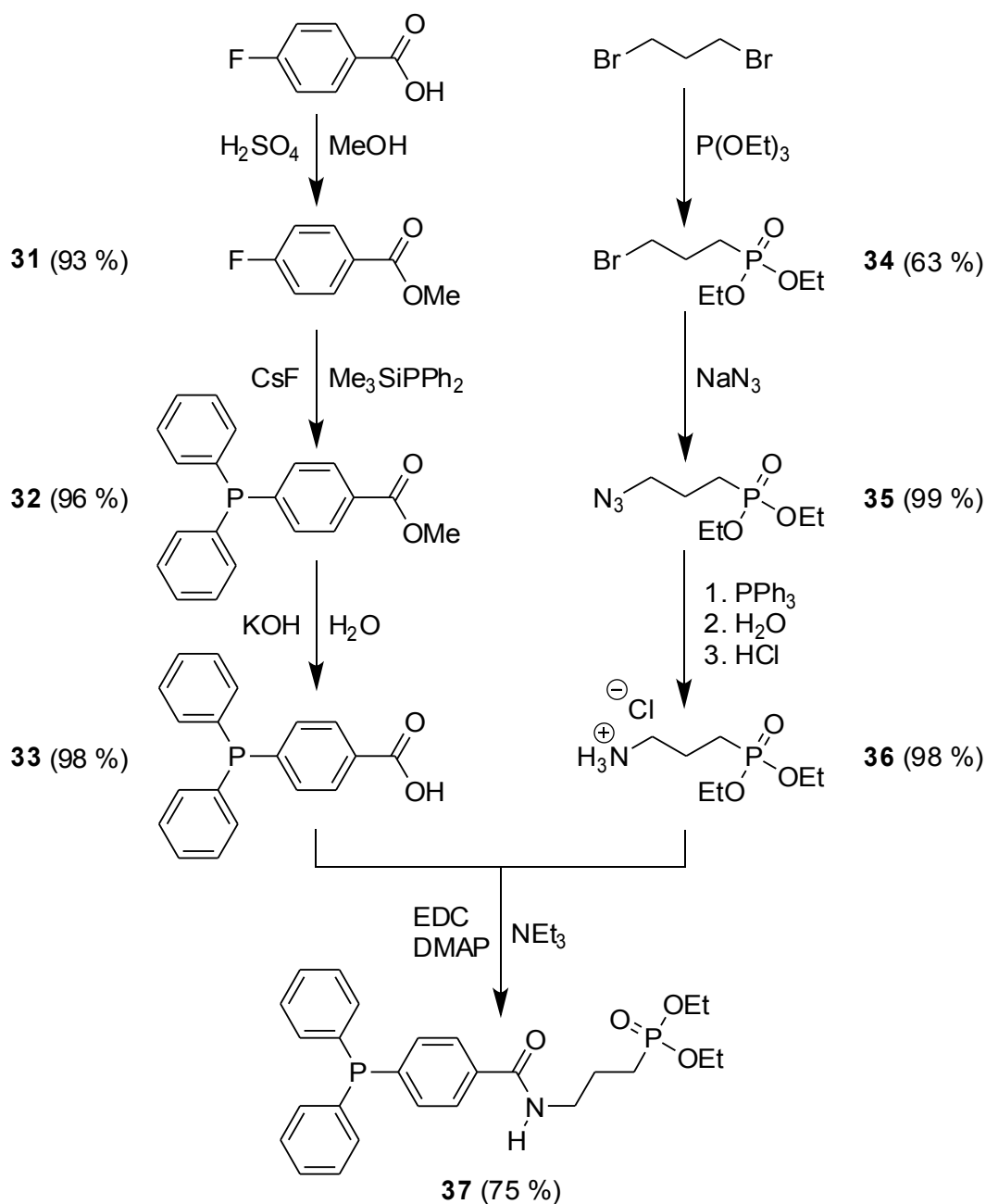


Abb. 69: Vollständige Syntheseroute von 37.

Alle Schritte haben relativ gute Ausbeuten, fünf von sieben Schritten sogar eine nahezu quantitative Ausbeute. Für **33** ergibt sich eine Gesamtausbeute von 87 % über alle drei Schritte, für **36** entsprechend eine Gesamtausbeute von 61 % über alle drei Schritte. Die längste lineare Sequenz in der Syntheseroute beträgt vier Schritte. Üblicherweise lassen sich für eine konvergente Syntheseroute Ausbeuten nur für zusammenhängende lineare Sequenzen bestimmen. Von Eissen *et al.* wurde 2004 eine Methode vorgestellt, mit der

sich auch Ausbeuten für konvergente Synthesen unter Berücksichtigung der Nebensequenzen berechnen lassen (siehe Anhang).^[328] Nach dieser Berechnungsmethode ergibt sich für den gesamten Syntheseweg von **37** eine sehr gute Ausbeute von 41 %. Würde man keinen Überschuss an **36** im letzten Schritt einsetzen, würde die Ausbeute 54 % betragen. Hier liegt sicherlich noch Verbesserungspotential. Erste Testansätze zeigten, dass der Überschuss wesentlich verringert werden kann, ohne die Umsetzung zu beeinträchtigen.

4.3 Titandioxidnanopartikel als Trägermaterial

4.3.1 Einleitung

Titandioxid ist eines der bestuntersuchten Metalloxide überhaupt und dient häufig als Modellsystem für die Untersuchung von Metalloxidoberflächen. In den letzten Jahren sind zahlreiche Studien zur Oberflächenbeschaffenheit, zur Adsorption von Molekülen und zu Anwendungsmöglichkeiten dieses Materials erschienen.^[329] Zur großtechnischen Herstellung wird entweder das Sulfat- oder das Chloridverfahren eingesetzt.^[330] Der häufigste Verwendungszweck von Titandioxid ist der Einsatz als Weißpigment aufgrund seiner hohen Deckkraft und chemischen Beständigkeit. In dieser Funktion wird es, da es ungiftig ist, sogar als Lebensmittelzusatzstoff und als Pigment in Kosmetika (UV-Schutz) eingesetzt.^[331,332] Aufgrund seiner Halbleitereigenschaften wird das Material auch zunehmend in elektronischen Bauteilen verwendet.^[333,334] In der Medizin findet Titan als Werkstoff für Implantate Verwendung. Um das Einwachsen in den Knochen zu verbessern, kann Titandioxid als Beschichtung genutzt werden.^[335,336]

Im Bereich der Katalyse wird Titandioxid für vielfältige Zwecke verwendet, so ist es beispielsweise ein bedeutender Bestandteil von Katalysatoren, die zur Entstickung von Rauchgasen (SCR-Verfahren) benutzt werden.^[337,338] Als Photokatalysator hat TiO_2 ebenfalls breite Anwendung gefunden.^[339] Einsatzgebiete hierfür sind beispielsweise die Aufreinigung von Wasser oder Luft und selbstreinigende-selbststerilisierende Oberflächen.^[340]

Eine weitere Einsatzmöglichkeit von Titandioxid liegt im Bereich der Energiegewinnung. Zum einen kann Titandioxid zur photokatalytischen Spaltung von Wasser und damit zur Erzeugung von Wasserstoff eingesetzt werden.^[341] Eine zweite Einsatzmöglichkeit, die erst vor 20 Jahren entdeckt wurde und momentan langsam industrielle Bedeutung erlangt, stellt die Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle) dar.^[342–345] Der Mechanismus der Energiegewinnung ähnelt dabei der Photosynthese der Pflanzen. Auf einer dünnen Schicht aus TiO_2 werden Farbstoffe immobilisiert, die Licht absorbieren. Der durch Licht angeregte Farbstoff überträgt dann Elektronen auf die Titandioxidschicht, welche diese dann zu einer Elektrode weiterleitet (Abbildung 70, Quelle: Durrant^[346]).

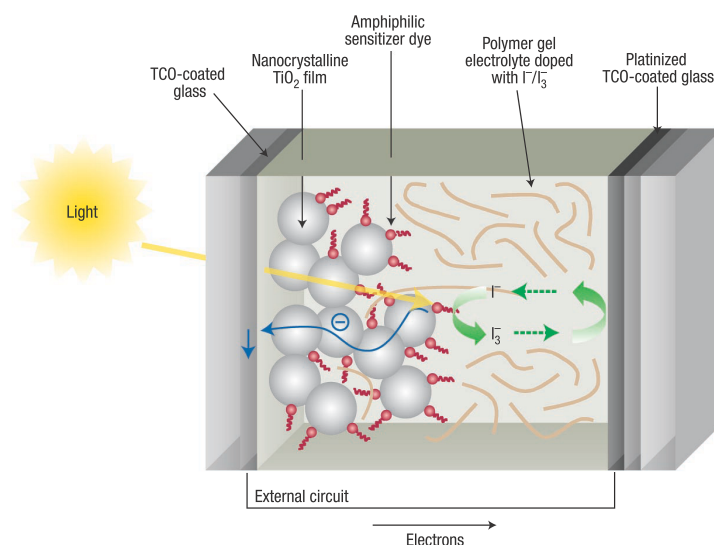


Abb. 70: Aufbau und Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle.^[346]

Als Trägermaterial für die heterogene Katalyse findet Titandioxid ebenfalls Verwendung. Dabei werden meist anorganische Stoffe, wie Metalle oder Metalloxide auf die Oberfläche aufgebracht, die dann die katalytischen Zentren bilden.^[347,348] Im Gegensatz zu Kieselgel wurden bisher erst sehr wenige Versuche unternommen, Titandioxid für die Anbindung von homogenen organischen Katalysatoren zu verwenden. Eine Ausnahme hiervon stellt die oben erwähnte Farbstoffsolarzelle dar, bei der beispielsweise Rutheniumkomplexe über Carboxylatgruppen kovalent an die Titandioxidschicht angebunden sind.^[245]

Die Gruppe um Mutin hat vor einem Jahrzehnt begonnen, sich näher mit der Immobilisierung von organischen Molekülen auf Metalloxiden zu beschäftigen. Zwei ihrer Veröffentlichungen aus dem Jahre 2001, die große Beachtung fanden, behandeln die Anbindung von Verbindungen mit Phosphonsäure-, Phosphonsäurealkylester- und Phosphonsäuresilylestergruppen an Titandioxid und Aluminiumoxid.^[267,349] Eine wichtige Erkenntnis aus diesen Studien war, dass sich die Phosphonsäurealkylesterderivate ähnlich gut wie Phosphonsäuren zur Modifizierung von Metalloxidoberflächen eignen. Ausführliche Übersichten der bisher über Phosphonsäurefunktionalitäten immobilisierten organischen Verbindungen finden sich in einem Artikel von Mutin, Guerrero und Vioux von 2005 und einem Reviewartikel von Vioux *et al.* aus dem Jahre 2004.^[350,351] Bis jetzt gibt es nur sehr wenige Literaturbeispiele, bei denen solche Hybridmaterialien für die heterogene Katalyse eingesetzt wurden. Auch die Gruppe um Mutin hat bis heute

keine entsprechenden Ergebnisse veröffentlicht. In einem Artikel von 2008 findet lediglich der Einsatz eines Sol-Gels in der Sonogashira-Kupplung eine kurze Erwähnung, wobei die katalytische Aktivität sehr gering war.^[352]

Eines der wenigen bekannten Beispiel für einen immobilisierten homogen Katalysator auf Titandioxid findet sich in einer Veröffentlichung von Maillat.^[353] Dabei wurde der in Abbildung 71 dargestellte Bipyridinligand auf *in situ* erzeugten TiO_2 -Nanopartikeln immobilisiert und mit Rhodium und Iridium komplexiert. Das erhaltene Material wurde erfolgreich zur Hydrierung von aromatischen Ketonen eingesetzt.

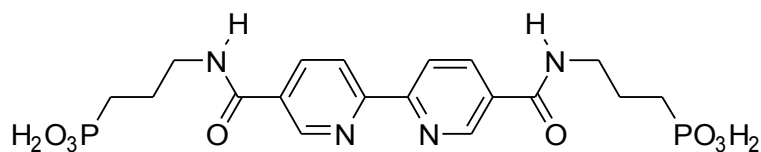


Abb. 71: Von Maillat synthetisierter Bipyridinligand.^[353]

Ein wichtiger Vorteil bei der Verwendung von Phosphonsäureankergruppen im Vergleich zu Trialkoxysilanen ist die Vermeidung von Homokondensationen bei der Sol-Gel-Synthese. Da in der Arbeitsgruppe Thiel bisher nur Erfahrung mit der Immobilisierung auf Kieselgeloberflächen vorhanden war, wollten wir zuerst nur die Heterogenisierung auf bereits bestehende Metalloxidoberflächen ausprobieren, um die Komplexität der Versuche möglichst gering zu halten. Nach einer erfolgreichen Etablierung dieser Methode sollten dann in nachfolgenden Projekten Sol-Gel-Synthesen in Angriff genommen werden.

Als Trägermaterial für erste Untersuchungen fanden kommerziell erhältliche Titandioxidnanopartikel der Firma Evonik Verwendung. Dieses Material wurde in der Literatur bereits für die Immobilisierung von Metallkomplexen und organischen Molekülen verwendet und ist umfassend untersucht worden.^[352,354–356] Unter dem Markennamen AEROXIDE® werden zwei Arten an Titandioxidnanopartikeln angeboten, TiO_2 P25 und TiO_2 P90.^[357] Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch die Größe der Primärteilchen, 14 nm für P90 gegenüber 21 nm für P25. Daraus resultiert auch eine unterschiedlich große spezifische Oberfläche (BET), 90 m^2 für P90 gegenüber 50 m^2 für P25. Um eine möglichst hohe Beladung an Katalysator zu erzielen, wurde AEROXIDE® TiO_2 P90 als Trägermaterial ausgewählt. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgt in einem patentierten Flammenhydrolyse-Verfahren, wobei als kristalline Modifikation hauptsächlich Anatas und ein geringer Anteil Rutil erhalten wird. In Abbildung 72 sind die drei natürlich vorkommenden Modifikationen des Titandioxids dargestellt (Quelle für

die Kristallstrukturdaten: Wyckoff^[358]). Für AEROXIDE® TiO₂ P90 wurde ein Rutilanteil von 5 % und entsprechend ein Anatasanteil von 95 % ermittelt.^[359]

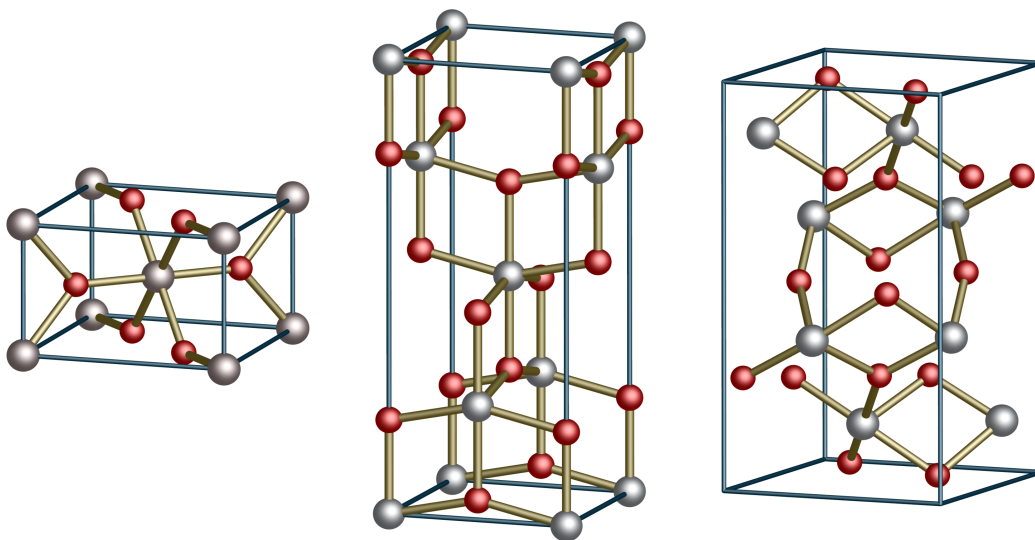


Abb. 72: Modifikationen von Titandioxid: Rutil (links), Anatas (mitte) und Brookit (rechts).^[358]

Die Oberflächeneigenschaften hängen sehr stark vom Herstellungsverfahren ab. Mittels Flammenhydrolyse hergestellte Materialien enthalten anfangs kaum Hydroxylgruppen. Diese Materialien adsorbieren allerdings Wassermoleküle aus der Luft, die zum Großteil an der Oberfläche physisorbiert werden. Jedoch dissoziieren diese auch teilweise an der Oberfläche und bilden so Hydroxylgruppen aus.^[360] Um die physisorbierten Wassermoleküle zu entfernen, kann das Trägermaterial vor der Immobilisierung mehrere Stunden bei 150 °C unter Vakuum ausgeheizt werden. Dabei wird die Konzentration der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche nicht beeinträchtigt. Für TiO₂ P25 wurde eine Dichte von 4,6–5,4 Hydroxylgruppen pro Quadratnanometer ermittelt.^[361] Dabei kommen mehrere Arten von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vor. Die meisten Veröffentlichungen kommen zu der Schlussfolgerung, dass mindestens zwei verschiedene Arten von OH-Gruppen auf der Oberfläche von Anatas vorhanden sind.^[360] Diese Hydroxylgruppen können sowohl als Brønsted-Säuren als auch als -Basen reagieren. Insgesamt lässt sich die Oberfläche als amphoter charakterisieren, was sich auch in einem isoelektrischem Punkt von 6,2–7,0 widerspiegelt.^[264,362]

Neben diesen Zentren enthält die Oberfläche von Anatas drei Arten frei zugänglicher Ti⁴⁺-Ionen, die als Lewis-Säure wirken können.^[360] Ebenfalls vorhandene O²⁻-Ionen wirken entsprechend als Lewis-Base.^[363] Diese Vielfalt an unterschiedlichen Zentren und

Gruppen kommt durch die verschiedenen Kristallflächen zustande, die an der Oberfläche zugänglich sind. Defekte und Kanten tragen zusätzlich zur Heterogenität bei.^[360,363] Die Oberfläche der Titandioxidnanopartikel enthält also sowohl Lewis-saure und -basische als auch Brønsted-saure und -basische Zentren.

4.3.2 Synthese des Katalysators **39**

Von der Gruppe um Mutin wurde im Jahr 2008 bereits ein Palladiumtriphenylkomplex auf TiO₂ P25 immobilisiert.^[352] Bemerkenswerterweise verwendeten sie, als eine der wenigen Gruppen, einen Phosphonsäureester als Ankergruppe. Die Phosphonsäureestergruppe reagiert bei der Immobilisierung mit dem Trägermaterial in einer Kondensationsreaktion unter Freisetzung der Ethoxyeinheiten. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sich die zu immobilisierenden Phosphonsäureester im Gegensatz zu Phosphonsäuren noch recht gut in organischen Lösungsmitteln lösen. Angelehnt an diese Veröffentlichung sollte nun ebenfalls ein Palladiumkomplex mittels Phosphonsäureestergruppen auf TiO₂ immobilisiert werden. Im Unterschied zur Arbeit von Mutin, bei dem die Ankergruppe direkt mit dem Triphenylphosphankomplex verknüpft war, sollte die Phosphonsäureestergruppe nun aber über eine Propyleinheit mit dem Komplex verknüpft werden. Wie in Abschnitt 4.1.4 dargelegt, spielt die Länge des Linkers eine entscheidende Rolle. Zum einen wird durch einen längeren Linker der Komplex wesentlich flexibler auf der Oberfläche, zum anderen vergrößert sich der Abstand zwischen Trägermaterial und katalytischem Zentrum. Durch diese Effekte sollte sich der Komplex mehr wie ein homogener Katalysator verhalten und deshalb eine höhere Aktivität aufweisen.

Der Palladiumdichloridokomplex **38** wurde durch Umsetzung von 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester (**37**) mit Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) in Dichlormethan erhalten (Abbildung 73).

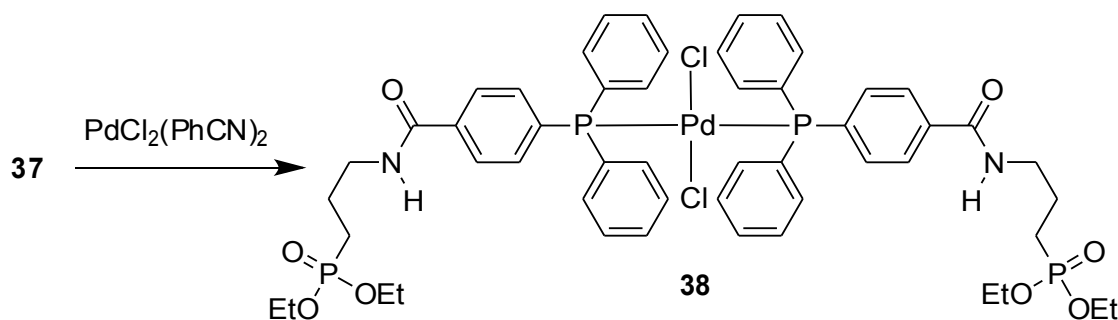


Abb. 73: Synthese von **38**.

Das freiwerdende Benzonnitril konnte durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Der Komplex wurde vollständig durch NMR-Spektroskopie analysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum verändern sich die Signale gegenüber dem freien Liganden kaum, lediglich die aromatischen Protonen werden jetzt in mehrere Multipletts aufgespalten (Abbildung 74).

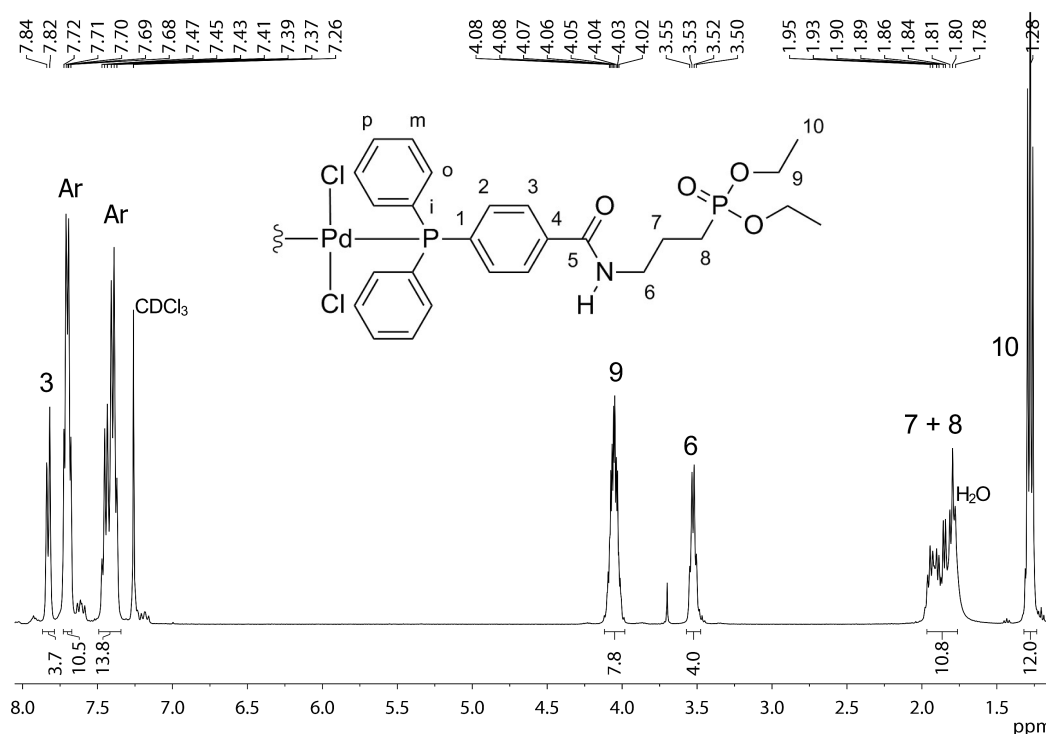
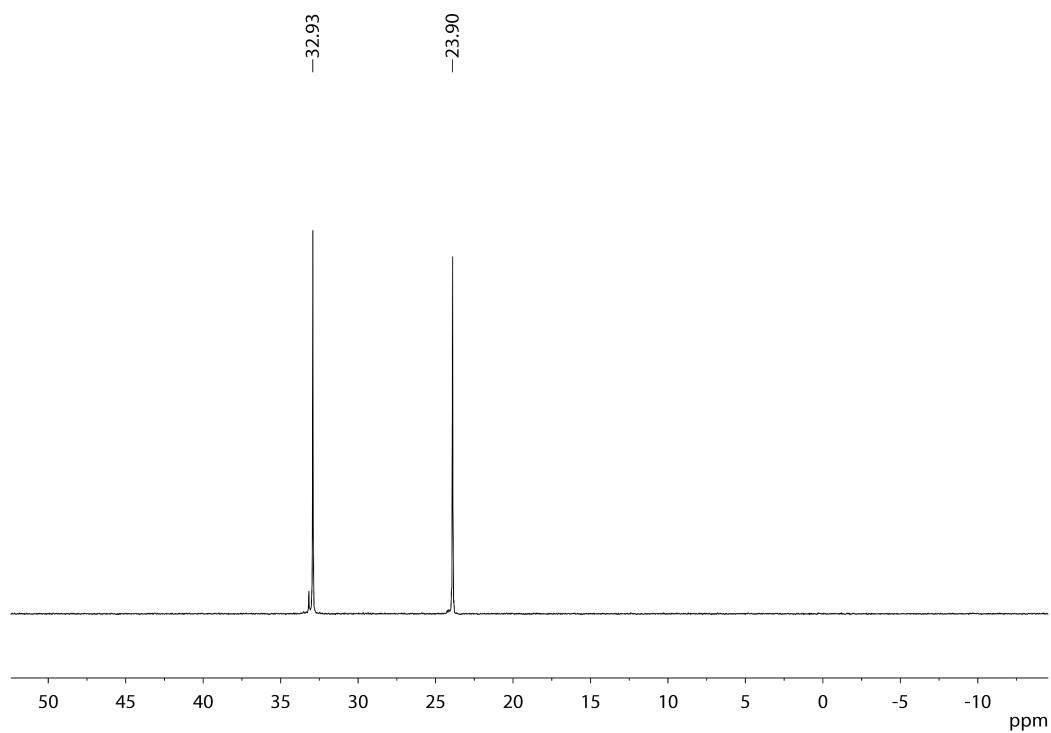
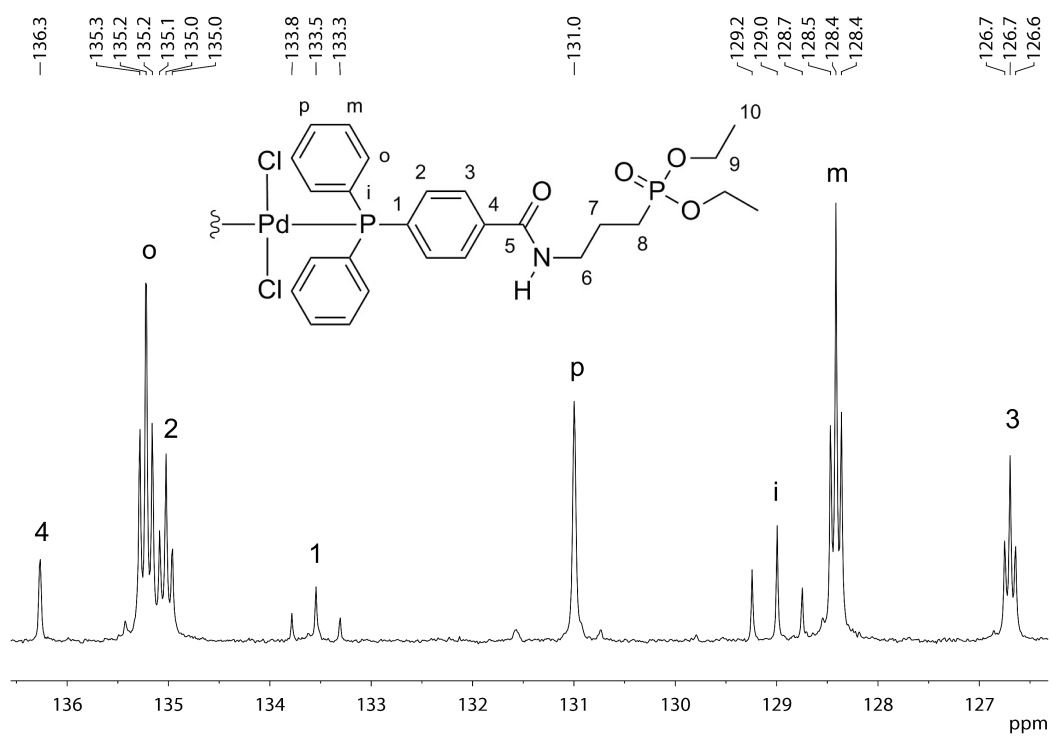


Abb. 74: ^1H -NMR-Spektrum von 38.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum belegt klar die Bildung des Komplexes (Abbildung 75). Das Signal des unkoordinierten Liganden bei -5 ppm ist vollständig verschwunden, stattdessen erscheint nun ein Signal bei 23.90 ppm. Dies ist charakteristisch für einen quadratisch planaren *trans*-Dichloridopalladiumkomplex mit Triphenylphosphanliganden.^[364] Im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich der Einfluss der Komplexbildung des Palladiums auf die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sehr gut verdeutlichen. Da sich im Alkylbereich kaum eine nennenswerte Änderung ergibt, wird an dieser Stelle nur der Aromatenbereich diskutiert (Abbildung 76). Das vollständige Spektrum befindet sich im Anhang.

Abb. 75: ^{31}P -NMR-Spektrum von **38**.Abb. 76: Aromatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von **38**.

Analog zum Liganden ist eine Zuordnung der einzelnen C-Atome der Phenylringe über die Kopplungskonstanten und Intensitäten der Signale möglich. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass man statt Dubletts, wie sie beim freien Ligand beobachtet werden, virtuelle Triplets für die Signale der Phenylprotonen erhält. Gegenüber dem freien Liganden sind die Signale 1 und i aufgrund der Komplexbildung mit Palladium stark abgeschirmt. Die übrigen Signale erfahren nur eine geringe Änderung ihrer chemischen Verschiebung. In Abbildung 77 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für Dichloridobis(triphenylphosphan)palladium(II) gezeigt.^[365]

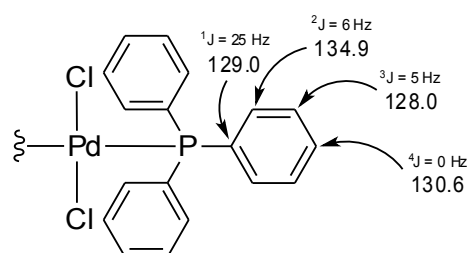


Abb. 77: ^{31}P -NMR Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.^[365]

Die beiden unsubstituierten Phenylringe des Palladiumdichloridokomplexes weisen ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf. Am substituierten Benzolring sind die Signale 1 und 4 im Vergleich dazu durch die Amidfunktion stark tieffeldverschoben.

Um den Komplex **38** auf AEROXIDE® TiO_2 P90 zu immobilisieren, wurden verschiedene Bedingungen ausgetestet, um eine möglichst hohe Beladung an Komplex zu erzielen (Tabelle 7).

Tab. 7: Immobilisierung von **38** auf Titandioxid.

Lösungsmittel	Zeit [h]	Temp. [°C]	Stickstoff- gehalt [%]	Beladung [mmol g ⁻¹]
Dichlormethan	24	39	0.10	0.04
Dichlormethan	60	39	0.26	0.09
Toluol:Dichlormethan (10:1)	10	85	0.30	0.11
Toluol:Dichlormethan (8:1)	20	90	0.33	0.12

Dazu wurde der Komplex in Dichlormethan oder einer Mischung aus Toluol und Dichlormethan für mehrere Stunden gerührt. Anschließend wurde nach mehrmaligem

Waschen mit Dichlormethan und Trocknen im Vakuum, die Beladung über den Stickstoffgehalt bestimmt. Dabei zeigte sich, dass sich längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen positiv auf die erzielte Beladung auswirkten. Die besten Ergebnisse ließen sich mit einer 8:1 Toluol:Dichlormethan-Mischung bei 20 h und 90 °C erhalten.

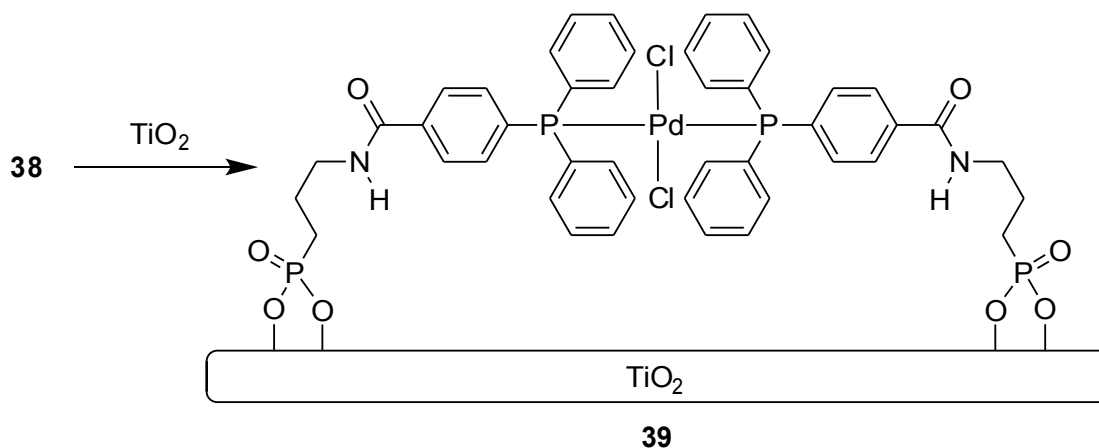


Abb. 78: Synthese des Hybridmaterials **39**.

Diese Bedingungen wurden benutzt, um 6.5 g des Hybridmaterials **39**, bestehend aus **38** immobilisiert auf AEROXIDE® TiO₂ P90 herzustellen (Abbildung 78).

4.3.3 Charakterisierung des Katalysators **39**

Der Katalysator **39** wurde umfassend durch verschiedene Charakterisierungsmethoden analysiert. Über Elementaranalyse wurde ein Stickstoffgehalt von 0.33 % ermittelt, dies ergibt eine Beladung B von 0.12 mmol/g. Mittels Stickstoffsorptionsmessungen wurden die BET-Oberflächen von AEROXIDE® TiO₂ P90 und dem Hybridmaterial **39** bestimmt. Daraus errechnet sich, nach der in Abschnitt 4.1.7 vorgestellten Formel, eine Oberflächenbeladung B_s von 0.73 Komplexmolekülen pro nm² (Tabelle 8).

Tab. 8: Charakterisierungsdaten von AEROXIDE® TiO₂ P90 und **39**.

Material	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	Elementare Zusammensetzung [%]			B [mmol g ⁻¹]	B_s [nm ⁻²]
		C	H	N		
TiO ₂	111	-	-	-	-	-
39	106	6.32	0.81	0.33	0.12	0.73

Die Stickstoffsorptionsisothermen sind in Abbildung 79 (AEROXIDE® TiO₂ P90) und 80 (39) dargestellt. Beide Materialien zeigen eine Typ IV Isotherme nach IUPAC.^[366] Diese Isothermen weisen jeweils eine minimale Hysterese auf, wobei diese beim Material 39 stärker ausgeprägt ist. Dies erklärt sich durch Kapillarkondensation in den Zwischenräumen der Nanopartikel.^[367,368] Ein ähnliches Verhalten wurde für Titandioxidnanopartikel bereits in einigen Veröffentlichungen dokumentiert.^[369,370] Die Werte für die BET-Oberfläche beider Materialien stimmen, im Rahmen der Messgenauigkeit, überein.

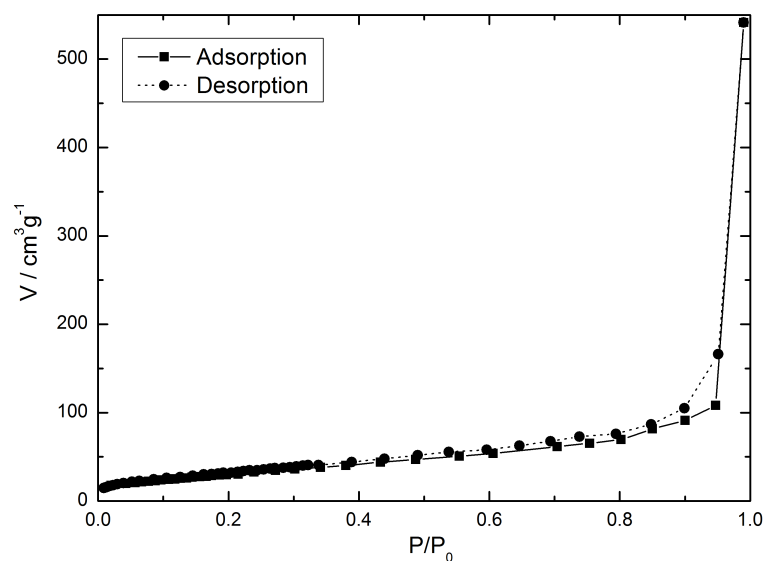


Abb. 79: Stickstoffsorptionsisothermen von AEROXIDE® TiO₂ P90.

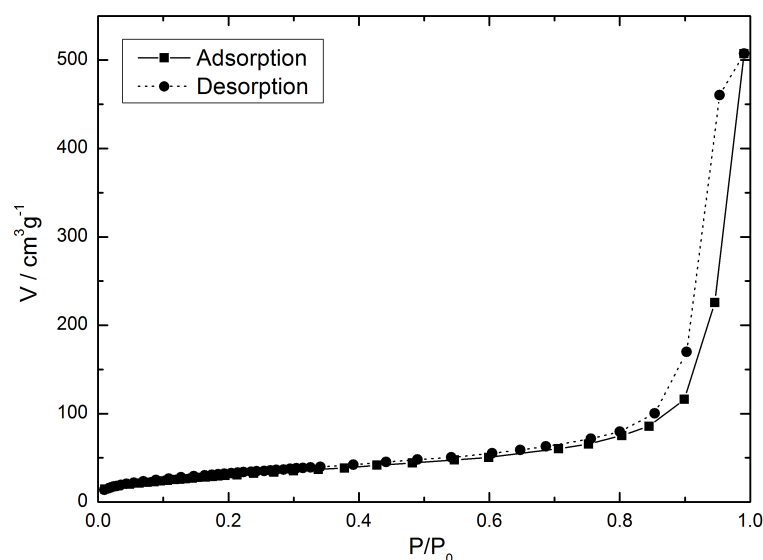


Abb. 80: Stickstoffsorptionsisothermen von 39.

Mittels Röntgenbeugung wurde die Struktur des Hybridmaterials **39** untersucht (Abbildung 81). Dabei ist die Zusammensetzung der Nanopartikel aus Anatas und einem geringen Rutilanteil gut zu erkennen. Der Reflex bei 25° wird dabei von Anatas (101) verursacht, der kleinere benachbarte Reflex bei 27° rührt von Rutil (110) her. Im Vergleich zu unmodifiziertem TiO_2 P90 tritt keinerlei Veränderung auf.^[371]

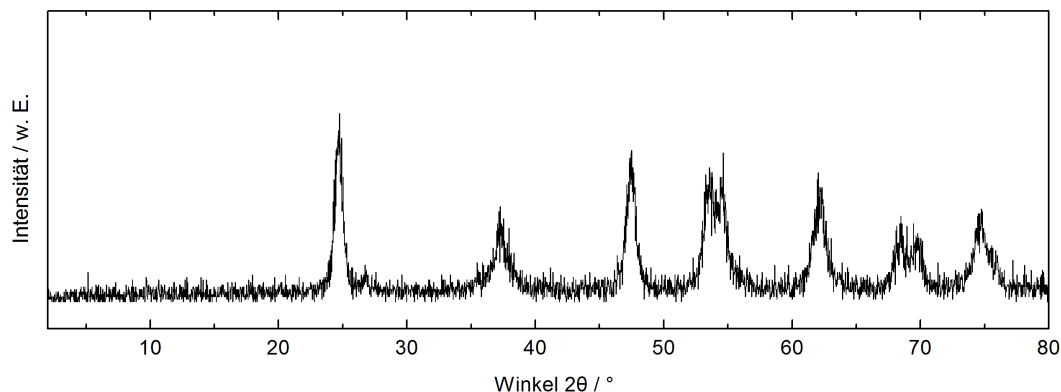


Abb. 81: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **39**.

In Abbildung 82 sind TEM-Aufnahmen des Materials **39** gezeigt. Aus den Aufnahmen lässt sich die Größe der Nanopartikel auf 5–15 nm eingrenzen. In der Literatur wird als Primärteilchengröße ein Wert von 13–14 nm angegeben.^[357,371] Auch hier zeigte sich kein Unterschied zu TEM-Aufnahmen von unbehandeltem TiO_2 P90.

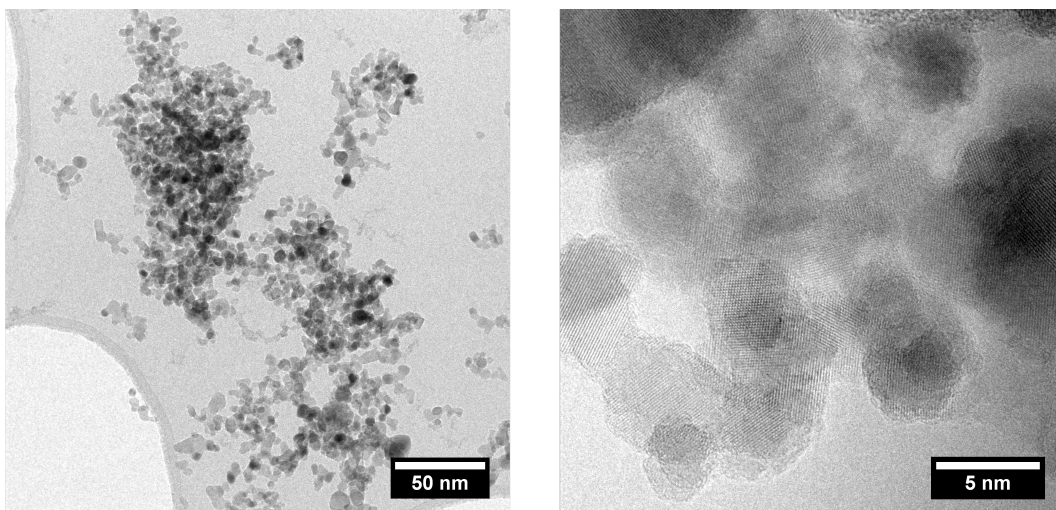


Abb. 82: TEM-Aufnahmen von **39**.

Die Stabilität des Hybridmaterials **39** wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht (Abbildung 83). Bis 280°C erfolgt eine relativ konstante Gewichts-

abnahme um 3.0 %, die durch den Verlust von physisorbiertem Wasser und organischen Lösungsmittelresten hervorgerufen wird. Anschließend setzt bei 290 °C die Zersetzung des Komplexes ein. Dies verursacht einen sprunghaften Gewichtsverlust, der besonders gut in der DTG-Kurve zu erkennen ist. Ab 330 °C folgt ein weiterer Zersetzungsschritt, der wie der vorherige ebenfalls exotherm abläuft. Der gesamte Gewichtsverlust des Materials beträgt 9.5 %. Dies bestätigt das Ergebnis der berechneten Beladung aus der Elementaranalyse.

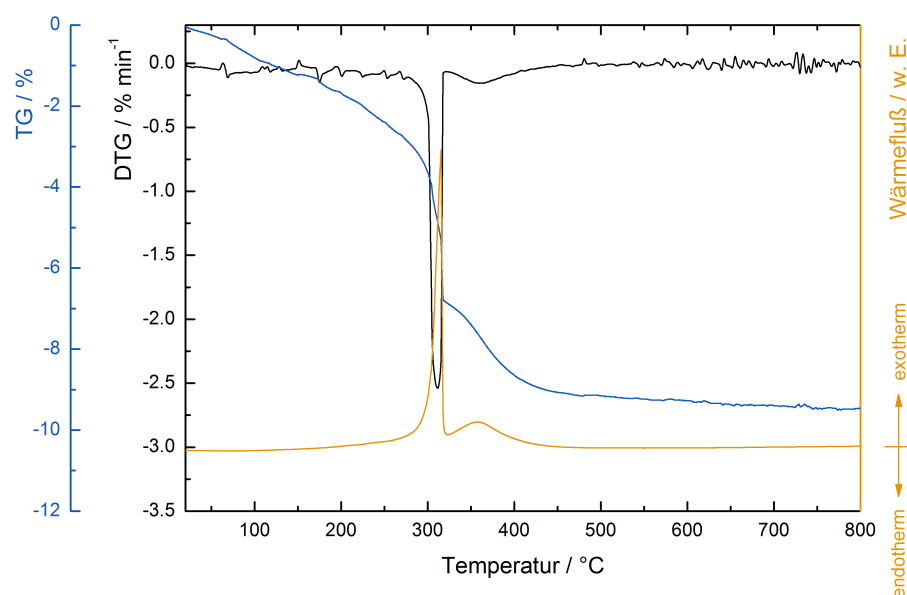


Abb. 83: Thermogravimetrische Analyse von **39**.

Um weitergehende Aussagen über die Anbindung des Komplexes **38** auf dem Trägermaterial zu treffen, wurde das Hybridmaterial **39** mittels ATR-Infrarotspektroskopie^[372,373] untersucht. Dazu wurde **39** gegen AEROXIDE® TiO₂ P90 als Hintergrund vermessen. In Abbildung 84 ist das komplette Spektrum dargestellt. Aufgrund des geringeren Wassergehalts und der fehlenden Hydroxylgruppen des Hybridmaterials im Vergleich zu unmodifiziertem TiO₂ liegt die Transmission im Bereich von 3600–3000 cm⁻¹ über 100 %. Bei 2924 und 2853 cm⁻¹ erscheinen die (C–H)-Valenzschwingungen der CH₂-Gruppen.^[374] Die asymmetrische Valenzschwingung bei 2924 cm⁻¹ kann als Anhaltspunkt für die Ordnung der Alkylgruppen dienen. In flüssigen Alkanen erscheint diese Bande bei 2924 cm⁻¹, in sehr geordneten Monolagen nähert sich diese immer mehr dem Wert von kristallinen Alkanen an (2915–2918 cm⁻¹).^[375] Der Grad der erzielbaren Ordnung hängt dabei auch von der Beladung ab. Für eine Beladung von 1.5 Phosphonsäuregruppen pro nm², wie im Hybridmaterial **39** vorhanden, wird in einer Studie von

Marcinko und Fadeev ebenfalls keine Verschiebung dieser Bande beobachtet.^[375] Erst ab einer Beladung von mehr als 3 Gruppen pro nm² kann für langkettige Alkylphosphonsäuren dieser Effekt beobachtet werden. Der räumliche Aufbau des hier verwendeten Komplexes weicht zudem sehr stark von linearen Alkylverbindungen ab, wodurch die Ausbildung einer geordneten Monolage wesentlich erschwert wird. Die Amidfunktion macht sich durch die beiden Banden bei 1656 cm⁻¹ (Amid I) und 1544 cm⁻¹ (Amid II) bemerkbar.^[374]

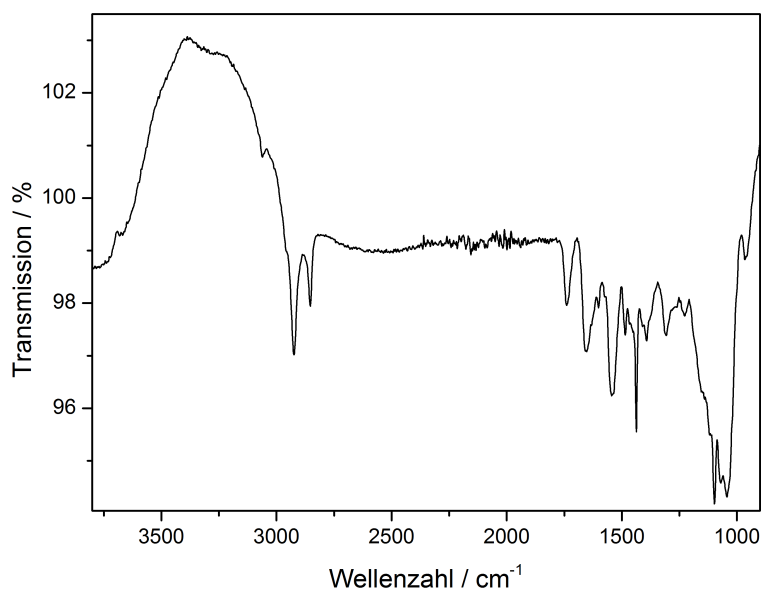


Abb. 84: IR-Spektrum von **39**.

Im Bereich zwischen 1500 und 900 cm⁻¹ kommt es zu einer Überlappung von vielen Signalen, die zudem auch noch teilweise verbreitert sind. In dieser Region befinden sich auch die charakteristischen Signale für die Phosphonsäure. Von daher ist dieser wichtige Bereich in Abbildung 85 noch einmal ausschnittsweise wiedergegeben. In blau ist das IR-Spektrum der entsprechenden nicht adsorbierten Verbindung **38** dargestellt. Um die Spektren besser vergleichen zu können, wurde das Spektrum des Komplexes auf 15 % der Intensität skaliert.

Die klar definierte Bande bei 1437 cm⁻¹ kann der (C-H)-Deformationschwingung der CH₂-Einheiten der Propylkette und der Aryl-P-Schwingung zugeordnet werden.^[374] In Bezug auf die Abspaltung der Ethoxygruppen des Phosphonsäureesters sind folgende zwei Punkte zu beachten: Die Bande bei 970 cm⁻¹, die P-O-C zugeordnet wird, verschwindet für **39** nahezu vollständig.^[96] Jedoch ist die (O-CH₂)-Schwingung bei 1394 cm⁻¹ noch vorhanden, nur wesentlich weniger intensiv. Der Grund für diese beiden

auf den ersten Blick widersprüchlichen Befunde könnte darin liegen, dass eine Abspaltung der Ethoxygruppen stattgefunden hat, diese dann aber an die Titandioxidoberfläche adsorbiert wurden (siehe hierzu auch den entsprechenden Abschnitt in der Diskussion der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messungen auf Seite 92).

Die Anbindung der Phosphonsäure kann über zwei wichtige Veränderungen belegt werden. Zuerst fällt das Fehlen der $(\text{P}=\text{O})$ -Streckschwingung bei $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ins Auge.^[267] Dies ist ein Hinweis darauf, dass alle Sauerstoffatome der Phosphonsäure an der Ausbildung der Oberflächenanbindung beteiligt sind.^[267] Außerdem wird die $(\text{P}-\text{O})$ -Valenzschwingung stark verbreitert und erscheint nun bei $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$.

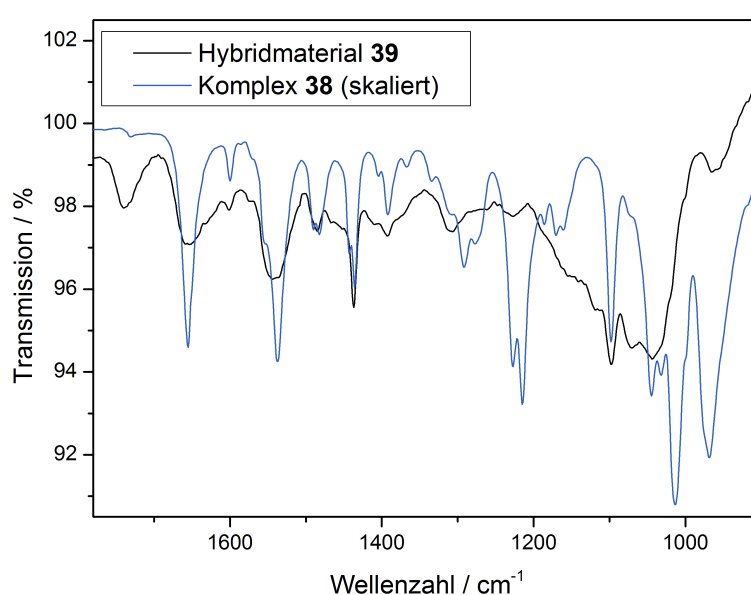


Abb. 85: Ausschnitt aus den IR-Spektren von **39** und **38**.

Die IR-Spektren zeigen, dass es zu einer Anbindung von **38** an die Titandioxidnanopartikel, sehr wahrscheinlich unter Abspaltung der Ethoxygruppen, kommt. Jedoch weisen die aufgenommenen ATR-IR-Spektren meist nur sehr schwache Banden auf.

Für die Untersuchung von pulverförmigen Proben eignen sich auch verschiedene andere IR-Verfahren. Eines dieser Verfahren ist die FT-IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFTS).^[376,377] Dabei wird das Licht von der Probe diffus gestreut und über einen weiten Winkelbereich gesammelt, bevor es zum Detektor gelangt. Mittels dieser Methode sollte es möglich sein, besser aufgelöste Spektren mit größerer Aussagekraft zu erhalten. Aus diesem Grund wurden DRIFT-Messungen der Materialien **38** und **39** durchgeführt, welche in Abbildung 86 wiedergegeben sind. In blau ist das Spektrum der entsprechenden nicht adsorbierten Verbindung **38** dargestellt. Im Gegensatz zu den

vorherigen IR-Spektren ist hier die Absorbanz anstatt der Transmission aufgetragen. Beim Vergleich beider Spektren ist sehr deutlich zu sehen, dass der Bereich oberhalb von 1400 cm^{-1} nahezu identisch ist. Das Spektrum des Hybridmaterials **39** zeigt im Unterschied zur nicht immobilisierten Verbindung eine stark verbreiterte Bande bei 1100 cm^{-1} , die sich der (P–O)-Valenzschwingung zuordnen lässt. Im Vergleich zu den ATR-IR-Messungen konnten keine wesentlichen zusätzlichen Informationen erhalten werden, es wurde lediglich eine leicht verbesserte Auflösung für das Spektrum des Hybridmaterials **39** erzielt.

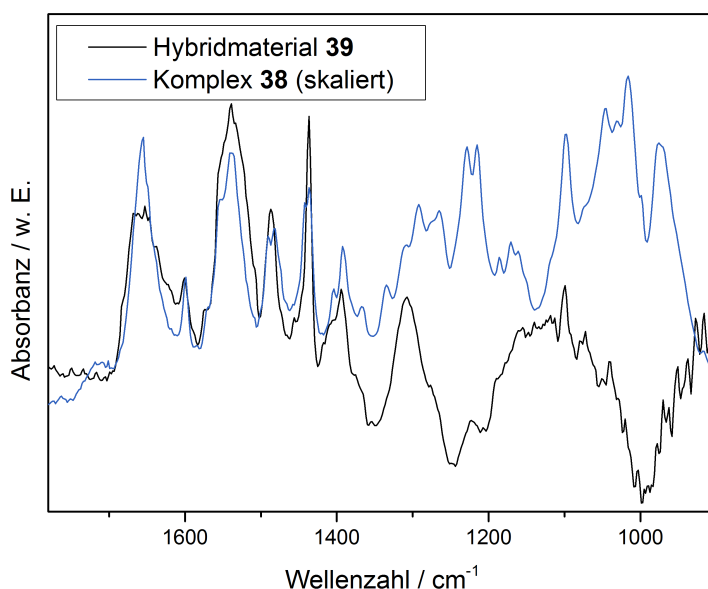


Abb. 86: Ausschnitt aus den DRIFT-Spektren von **39** und **38**.

Das Hybridmaterial **39** wurde außerdem mit Festkörper-NMR-Messungen untersucht. In Abbildung 87 ist das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **39** wiedergegeben. Zur besseren Analyse wurde eine Peak-Dekonvolution durchgeführt, diese ist in orange dargestellt. Außerdem wurde zur besseren Vergleichbarkeit das Spektrum der Verbindung **38** in Lösung mit aufgenommen. Dieses ist in blau dargestellt. Die Rotationsseitenbanden sind durch Sterne gekennzeichnet.

Aufgrund der starken Linienverbreiterung ist eine eindeutige Zuordnung schwierig. Mit Hilfe der Peak-Dekonvolution ist jedoch zu erkennen, dass sich der beobachtete breite Peak von 10–40 ppm aus drei Anteilen zusammensetzt. Der Peak bei 23.33 ppm lässt sich den *trans* an das Palladium koordinierten Phosphoraten zuordnen.^[364] Dies wird auch aus dem Vergleich mit dem Spektrum von **38** in Lösung ersichtlich. Beim mittleren Peak (27.31 ppm) handelt es sich um die an die Oberfläche gebundene

Phosphonsäuregruppe. Für an Titandioxid gebundene Propylphosphonsäuren ist in der Literatur eine chemische Verschiebung von 27.0 ppm angegeben.^[378] Für die beiden Peaks bei 27.31 und 31.12 ppm gibt es allerdings noch die alternative Interpretationsmöglichkeit, dass es sich um den oxidierten Ligand ($\text{O=PPh}_2\text{R}$) handeln könnte. Aufgrund der Immobilisierung unter Luftausschluss kann dies allerdings weitgehend ausgeschlossen werden. Damit die Oxidation stattfinden kann, müsste außerdem zuerst eine Dekomplexierung stattfinden. Sofern nicht der komplette freie Ligand sehr schnell oxidiert wurde, sollte daher auch freier Ligand im NMR-Spektrum sichtbar sein, was allerdings nicht beobachtet wurde. Auch bei ähnlichen Arbeiten in unserer Gruppe wurde für die Immobilisierung eines solchen Komplexes auf mesoporösem Kieselgel nie eine Oxidation des Liganden beobachtet.^[98]

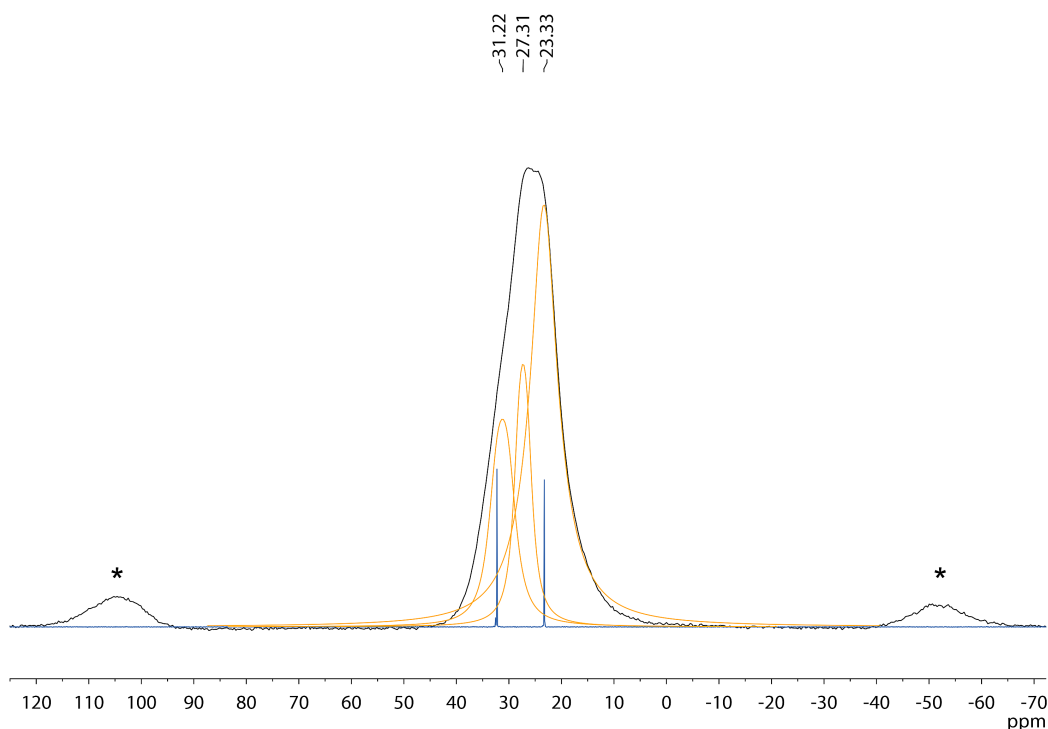


Abb. 87: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **39** (schwarz) und ^{31}P -NMR-Spektrum von **38** (blau).

Für den Peak bei 31.22 ppm gibt es neben der oben erwähnten Möglichkeit noch weitere Interpretationsmöglichkeiten. Zum einen könnte es sich um das Triphenylphosphanatom des *cis*-Komplexes handeln. Während der Immobilisierung kommt es häufig zu einem Wechsel der Konfiguration von *trans* zu *cis*.^[352] Des Weiteren könnte es sich auch um nicht kondensierte Phosphonsäureestergruppen handeln. Eine exakte Aussage bezüglich der Zuordnung kann hier nicht getroffen werden, da die Auflösung des

^{31}P -MAS-NMR-Spektrums nicht ausreicht. Zudem sind die Signale der einzelnen Peakanteile auch so stark verbreitert, so dass sich im Gesamtpeak die Bereiche von diversen Signalen überlagern.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **39** ist in Abbildung 88 gezeigt. Das entsprechende Spektrum von **38** in Lösung ist blau dargestellt.

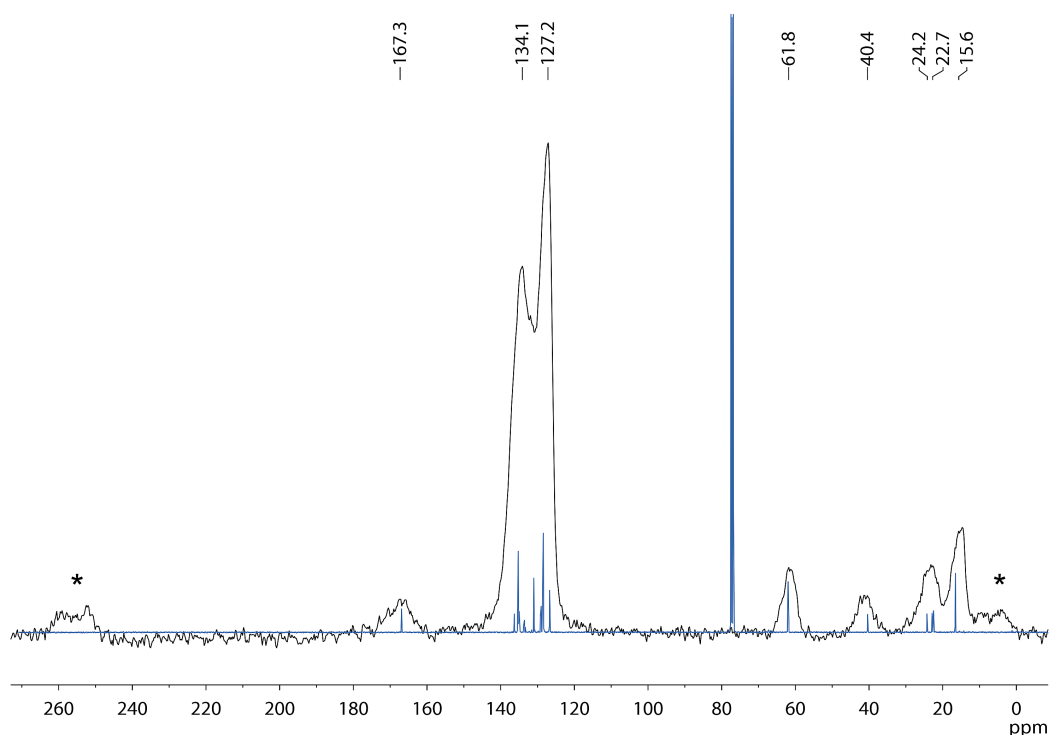


Abb. 88: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **39** (schwarz) und ^{13}C -NMR-Spektrum von **38** (blau).

Die Kohlenstoffatome der Phenylringe bilden ein breites Multiplett zwischen 120 und 140 ppm. Das Carbonylkohlenstoffatom erscheint bei 167.3 ppm. Den Methylen-einheiten der Propylkette lassen sich die Signale bei 22.7, 24.2 und 40.4 ppm zuordnen. Für die Ethoxygruppen erhält man zwei Signale bei 61.8 und 15.6 ppm. Das Auftreten dieser Signale lässt sich folgendermaßen erklären: Zum einen kann es sich um nicht oder nur unvollständig kondensierte Phosphonsäurediethylesterankergruppen handeln. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist, dass die abgespaltenen Ethoxygruppen an die Titan-dioxidoberfläche adsorbiert wurden.

Beide Phänomene, sowohl die unvollständige Abspaltung der Estergruppen, als auch die Adsorption der abgespaltenen Estergruppe an das Trägermaterial wurden für Kiesel-gel in der Literatur bereits ausführlich dokumentiert.^[287,379] Von Blümel wurde 1995 eine Studie veröffentlicht, die belegt, dass selbst bei vollständiger Kondensation von Alkoxy-

silanen an Kieselgeloberflächen eine äquivalente Menge an Estergruppen auf der Oberfläche nachweisbar ist.^[380] Allerdings enthalten die Veröffentlichungen von Mutin, welche die Immobilisierung von Phosphonsäureestern auf Titandioxid behandeln, keine ^{13}C -MAS-NMR-Spektren, die zum Vergleich herangezogen werden können. Jedoch gibt es eine theoretische Studie für die Anbindung von Phosphonsäuredialkylestern auf Titandioxid, die eine Anbindung der Alkoxygruppe an das Trägermaterial favorisiert.^[381] Bezieht man die Erkenntnisse aus den IR-Spektren und den Vorarbeiten der Gruppe um Mutin mit ein, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass es mindestens zu einer teilweisen Kondensation der Phosphonsäurediethylesterankergruppen kommt und die beobachteten Alkoxy Signale im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von, an das Trägermaterial gebundenen, Ethoxygruppen stammen.

In Abschnitt 4.1.6 wurde die Anbindung von Phosphonsäuren an Metalloxidoberflächen bereits eingehend diskutiert. Zur Adsorption von Phosphonsäurediestern gibt es weit weniger Untersuchungen. Bermudez kommt mittels ab initio Berechnungen zu dem Schluß, dass in einem ersten Schritt der Phosphonsäurediester molekular adsorbiert wird, wobei hauptsächlich die Wechselwirkung $\text{Ti}_{5\text{c}}\cdots\text{O}=\text{P}$ entscheidend ist.^[381] In einem nachfolgenden Schritt dissoziiert dann eine Alkoxygruppe, wodurch es dann zu einer bidentaten verbrückenden Anbindung des Esters kommt. Die abgespaltene Alkoxygruppe geht ebenfalls eine Bindung mit der Oberfläche ein. Lässt sich schon für den Anbindungsmodus von Phosphonsäuren an Metalloxidoberflächen nur schwer eine einheitliche Aussage treffen, so fällt dies aufgrund der wenigen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen für Phosphonsäuredialkylester noch wesentlich schwerer. Aus den hier erhaltenen experimentellen Daten und unter Einbeziehung der Studie von Mutin erscheint die bidentate oder tridentate verbrückende dissoziative Adsorption am wahrscheinlichsten.^[267]

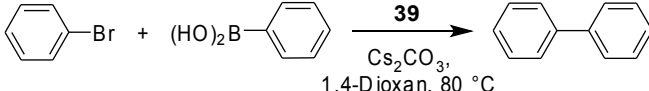
Zusammenfassend lassen sich aus den erhaltenen Daten folgende Schlußfolgerungen ziehen: Es gelang, die Verbindung **38** auf Titandioxidnanopartikeln zu immobilisieren, wobei eine ausreichend hohe Beladung erzielt wurde. Die strukturellen Eigenschaften der Nanopartikel bleiben erhalten, wie sich mit Hilfe von XRD-Untersuchungen, TEM-Aufnahmen und Sorptionsmessungen zeigen lässt. Durch IR-Untersuchungen, Thermogravimetrische Analyse und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie ließ sich außerdem die Anbindung von **38** belegen. Es kommt dabei zu einer Kondensation der Phosphonsäurediethylesterankergruppen mit der Titandioxidoberfläche.

4.3.4 Einsatz des Katalysators **39** für die Suzuki-Miyaura-Kupplung

Um die katalytische Aktivität des synthetisierten Katalysators **39** zu testen, wurde die Suzuki-Miyaura-Kupplung ausgewählt. Mit dieser Reaktion besteht in der Arbeitsgruppe Thiel bereits umfangreiche Erfahrung, so dass sich diese als Modellreaktion anbietet, um neue Palladiumkatalysatoren zu evaluieren.^[86,287]

Die Reaktionsbedingungen für diese Katalyse wurden von Lei Wang bereits in ihrer Dissertation umfangreich optimiert, daher wurden die von ihr verwendeten Bedingungen übernommen.^[98] Es wurde Brombenzol als Arylhalogenid eingesetzt, Phenylboronsäure wurde in einem Überschuss von 1.5 Äquivalenten zugegeben. Als Base wurde Cäsiumcarbonat (1.2 Äquivalente) benutzt. Die Reaktionen wurden in 1,4-Dioxan bei 80 °C durchgeführt und die Ausbeute mittels GC-MS bestimmt. Nach Ende der Reaktion wurde die Reaktionslösung durch Zentrifugation abgetrennt und der Katalysator mit Methanol und Dichlormethan gewaschen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tab. 9: Suzuki-Miyaura-Kupplung mit **39** als Katalysator: Recyclingexperimente (Waschschritte mit Methanol und Dichlormethan).^[a]



Lauf	Zeit [h]	Ausbeute ^[b] [%]
1	6	> 99
2	12	> 99
3	12	1

[a] Reaktionsbedingungen: PhB(OH)₂ (4.5 mmol), PhBr (2.9 mmol), Cs₂CO₃ (3.6 mmol), **39** (1.0 Mol%), 15 mL 1,4-Dioxan, 80 °C.

[b] mittels GC-MS bestimmt.

Der Katalysator zeigt eine gute Aktivität und liefert schon nach 6 h eine Ausbeute von 99 %. Nach dem zweiten Lauf bricht die Aktivität jedoch abrupt ein. Der Grund hierfür liegt darin, dass die immobilisierte Verbindung durch das Waschen zwischen den einzelnen Läufen oder während der Katalyse desorbiert wird. Über die Untersuchung des eingesetzten Katalysators mittels IR-Spektroskopie konnte dies belegt werden. Die IR-Spektren von **39** und **39** (nach dem 1. Lauf) sind in Abbildung 89 wiedergegeben.

Man erkennt, dass die Intensität der charakteristischen Banden sehr stark abnimmt. Insbesondere sind die (C–H)-Valenzschwingungen der CH₂-Gruppen bei 2924 und 2853 cm⁻¹ und die Amid-Bande bei 1656 cm⁻¹ (Amid I) nicht mehr zu detektieren.

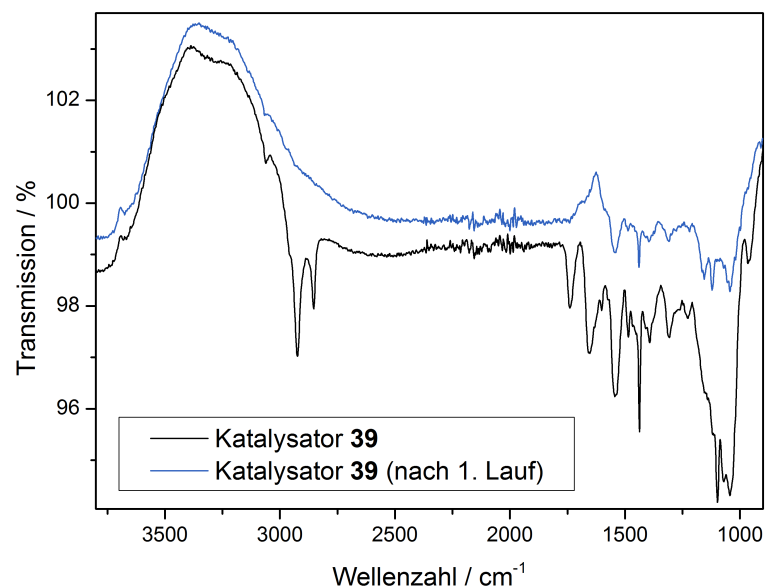


Abb. 89: IR-Spektren von **39** und **39** (nach 1. Lauf).

Auch mittels Elementaranalyse lässt sich die Desorption der immobilisierten Verbindung belegen. Nach drei Läufen ist nur noch ein Drittel der ursprünglichen Beladung vorhanden.

Während des Waschvorgangs kann man nach Zugabe des Methanols, eine deutliche Verfärbung des ockerfarbenen Katalysators in Richtung grau beobachten. Während der Katalyse kommt es ebenfalls bereits zu einer Graufärbung. Nach mehreren Läufen hat sich das Hybridmaterial **39** von ocker zu grau verfärbt (Abbildung 90).



Abb. 90: AEROXIDE® TiO₂ P90 (links), **39** (mitte) und **39** (nach 3. Lauf) (rechts).

Von Lei Wang konnte für einen immobilisierten Palladiumkomplex auf Kieselgel ein ähnlicher Effekt beobachtet werden.^[98] Grund hierfür war die Bildung von Palladium-

nanopartikeln in der Größenordnung von 4–8 nm. Um die Bildung von Palladiumnanopartikeln zu untersuchen, wurden TEM-Aufnahmen des benutzten Katalysators angefertigt (Abbildung 91). Wie auf den Aufnahmen zu erkennen ist, wurden allerdings keine Palladiumnanopartikel gefunden. Ein weiterer Grund für die Verfärbung des Katalysators könnte in einer teilweisen Reduktion des Trägermaterials liegen.^[382–384] Die dabei entstehenden Ti^{3+} -Zentren weisen eine charakteristische blaue Färbung auf. Außerdem könnte auch eine Zersetzung des Komplexes und der organischen Liganden Ursache für die Farbänderung sein.

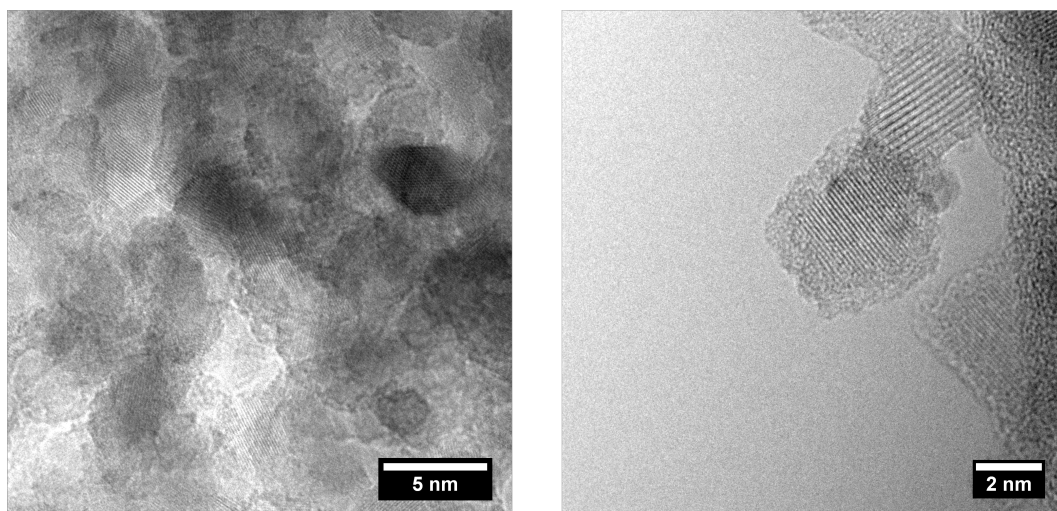
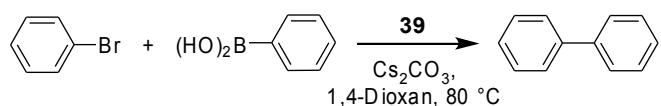


Abb. 91: TEM-Aufnahmen von **39** (nach 1. Lauf).

Da vermutet wurde, dass der Katalysator aufgrund des Waschens mit Methanol und nicht während der Katalyse desorbiert wird, wurde Methanol durch ein weniger protisches Lösungsmittel ersetzt. Um zu überprüfen, ob sich mit einem anderen Lösungsmittel im Waschschrift bessere Ergebnisse erzielen ließen, wurde die Katalyse wiederholt, wobei der Katalysator diesmal zwischen den einzelnen Läufen dreimal mit Diethylether gewaschen wurde (Tabelle 10). Wie an den Ausbeuten zu erkennen ist, kann der Katalysator mit dieser Waschprozedur dreimal wiederverwendet werden. Aus den benötigten Zeiten, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, ist aber erkennbar, dass der Katalysator immer unreaktiver wird. Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich mit Diethylether die unverbrauchten Reaktanden und Nebenprodukte nicht effektiv aus dem Hybridmaterial **39** auswaschen lassen. Bereits während des 2. Laufs ist eine Aggregation der festen Anteile in der Reaktionsmischung erkennbar. Das Problem liegt also darin, ein Lösungsmittel für das Waschen des Katalysators zu finden, dass die unver-

brauchten Edukte und Verunreinigungen entfernt aber trotzdem nicht den immobilisierten Komplex desorbiert.

Tab. 10: Suzuki-Miyaura-Kupplung mit **39** als Katalysator: Recyclingexperimente (Waschschritte mit Diethylether).^[a]



Lauf	Zeit [h]	Ausbeute ^[b] [%]
1	6	> 99
2	16	98
3	24	90
4	60	17

[a] Reaktionsbedingungen: PhB(OH)₂ (4.5 mmol), PhBr (2.9 mmol), Cs₂CO₃ (3.6 mmol), **39** (1.0 Mol%), 15 mL 1,4-Dioxan, 80 °C.

[b] mittels GC-MS bestimmt.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass der synthetisierte Katalysator aktiv ist, jedoch nur dreimal wiederverwendet werden kann. Die Gründe dafür liegen darin, dass der immobilisierte Komplex während der Reaktion und insbesondere während dem Waschen desorbiert wird. In der Literatur finden sich einige Veröffentlichungen, die belegen, dass die Stärke der Bindung von Phosphonsäuren auf Titandioxidoberflächen unter sehr basischen Bedingungen abnimmt.^[353,375] Daher wäre der Einsatz eines anderen Trägermaterials unter diesen Bedingungen sinnvoll.

4.4 Untersuchungen zur Stabilität von Phosphonsäuren und Phosphonsäurealkylestern auf Metalloxiden

4.4.1 Allgemeines

Wie sich im vorhergehenden Kapitel gezeigt hat, war eine umfassendere Untersuchung notwendig, um das geeignetste Trägermaterial zu ermitteln, welches insbesondere auch unter basischen Bedingungen eine gute Stabilität der immobilisierten Verbindung aufweisen sollte. Nachdem sich die Anbindung des Phosphonsäurealkylesters als nicht sehr stabil erwiesen hatte und in der Mehrzahl der Veröffentlichungen Phosphonsäuren zur Immobilisierung genutzt wurden, sollte die entsprechende Phosphonsäure nun ebenfalls auf ihre Anbindungseigenschaften getestet werden. Dazu musste zunächst die Phosphonsäure **40** synthetisiert werden, um diese mit dem Phosphonsäureester **37** vergleichen zu können.

4.4.2 Synthese der Phosphonsäure **40**

Um Phosphonsäurealkylester zu hydrolysieren, gibt es in der Literatur zwei häufig verwendete Methoden. Die einfachste Vorgehensweise besteht darin, den Ester mehrere Stunden in konzentrierter Salzsäure unter Rückfluss zu erhitzen.^[385] Eine wesentlich mildere Methode wurde von McKenna unter Einsatz von Trimethylbromsilan entwickelt.^[386] Dabei wird der Alkylester zuerst zum Trimethylsilylester umgewandelt, der dann leicht durch Zugabe von Wasser hydrolysiert werden kann.

Aufgrund der Empfindlichkeit der Ausgangsverbindung wurde der zweite Weg gewählt. Zuerst wurde der Ester **37** mit mehreren Äquivalenten Trimethylbromsilan für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Aceton mit Wasser zur Säure hydrolysiert (Abbildung 92). Bei ersten Versuchen zeigte sich, dass das Produkt noch leicht verunreinigt war und nur als Öl erhalten werden konnte. Daher wurde eine alternative Aufarbeitungsmethode entwickelt, bei der die Hydrolyse mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung erfolgte und die entstehende Lösung mit Dichlormethan gewaschen wurde. Anschließend wurde die Phosphonsäure mit Salzsäure gefällt und der entstehende Feststoff mit Wasser, Aceton und Dichlormethan gewaschen. Das Produkt konnte als feinpulvriger Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Substanz ist sehr oxidationsempfindlich und ist daher zwingend kühl unter Stickstoff aufzubewahren.

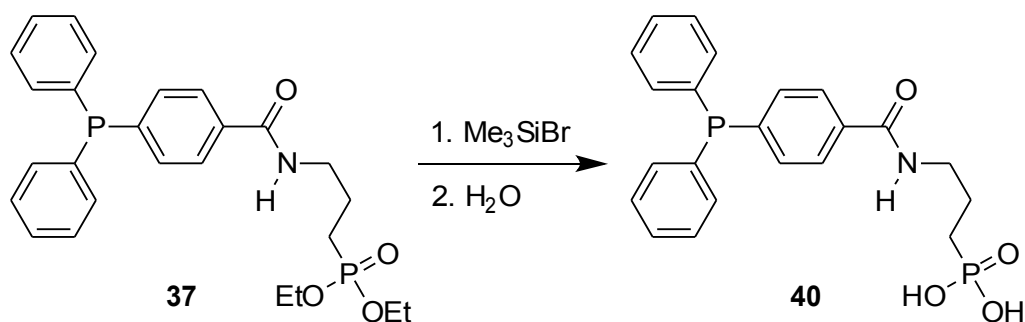
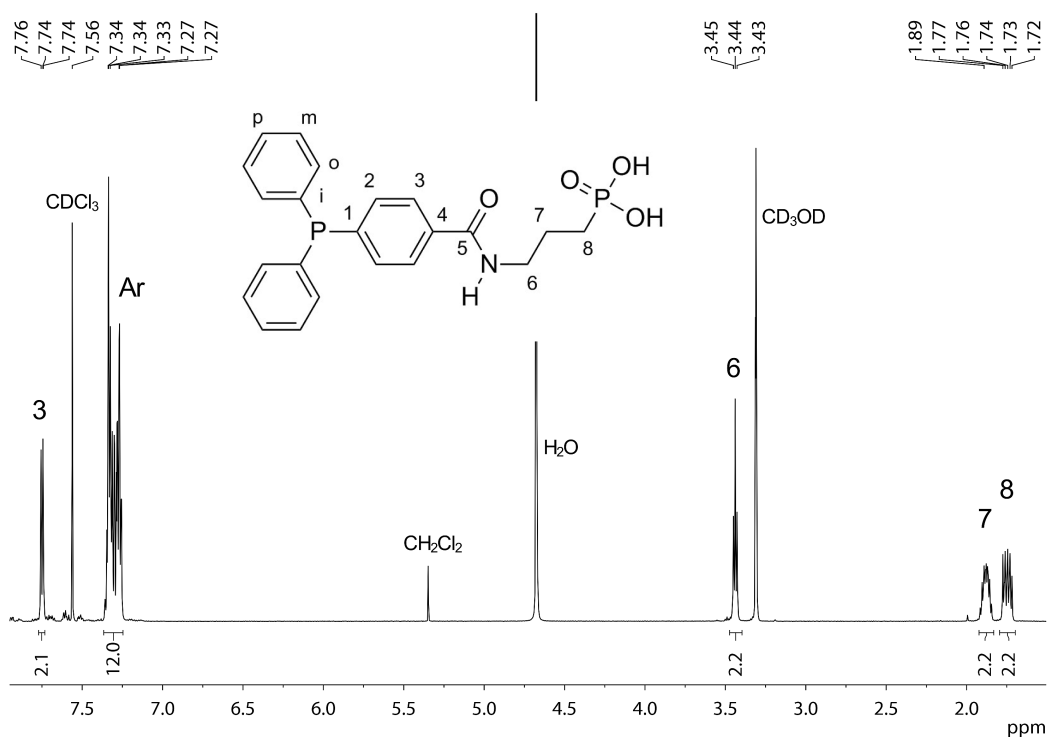


Abb. 92: Hydrolyse von 37 mit Hilfe von Trimethylbromsilan.

Aufgrund des tensidartigen Aufbaus des Moleküls aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil, löst sich die Substanz in herkömmlichen Lösungsmitteln nur sehr schlecht. In einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol oder einer Mischung aus Wasser und Acetonitril ist die Verbindung allerdings sehr gut löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum von **40** gemessen in einer 1:1 Mischung aus CDCl_3 und CD_3OD belegt, dass der Ester vollständig hydrolysiert wurde (Abbildung 93).

Abb. 93: ^1H -NMR-Spektrum von **40**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint die Phosphonsäurefunktion bei 30.54 ppm, also um 2.4 ppm tieffeldverschoben gegenüber dem entsprechenden Ester (Abbildung 94).

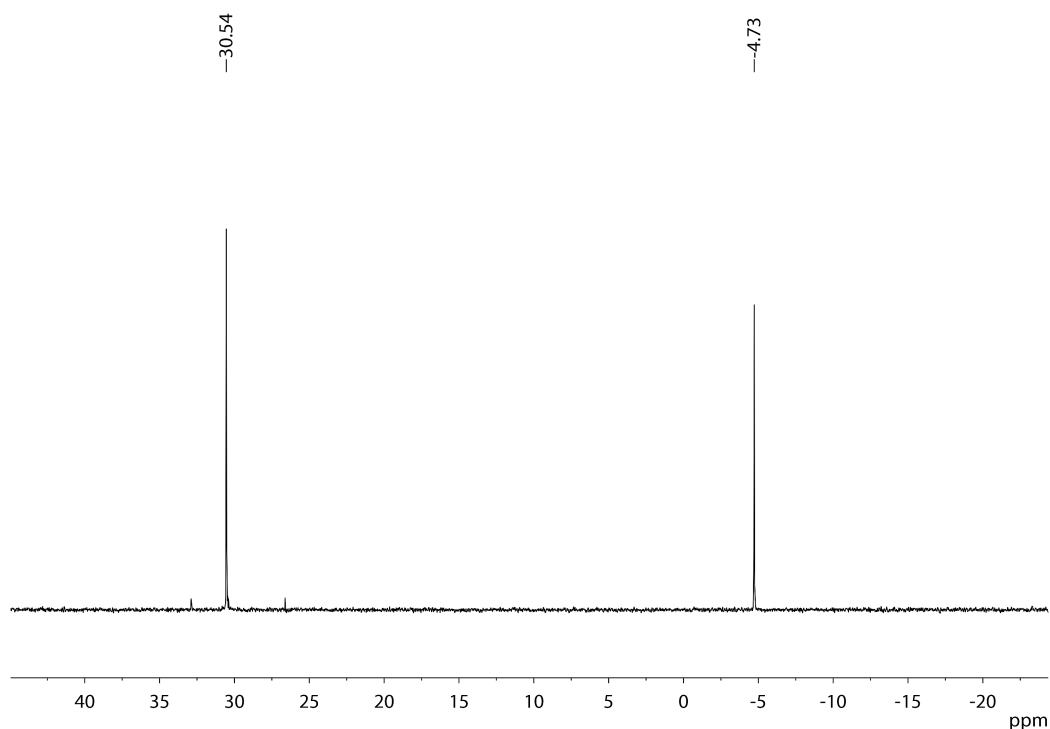


Abb. 94: ^{31}P -NMR-Spektrum von **40**.

4.4.3 Screening

Die Phosphonsäure **40** und der Phosphonsäurealkylester **37** wurde auf verschiedenen Trägermaterialien immobilisiert, um die geeignetste Kombination aus Trägermaterial und Modifizierungsmolekül zu ermitteln.

Folgende Metalloxide wurden als Trägermaterial verwendet:

- TiO_2 AEROXIDE® TiO_2 P90 (Evonik)^[362]
- Al_2O_3 AEROXIDE® Alu 130 (Evonik)^[362]
- ZrO_2 Zirconium Oxide, Catalyst Support (Alfa Aesar)^[387]
- Fe_2O_3 magnetische Eisenoxidnanopartikel (Synthese siehe Abschnitt 7.5.16)

Für die Immobilisierung der Phosphonsäure **40** wurde diese mit dem Trägermaterial in einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Die Immobilisierung des Esters **37** erfolgte bei 80 °C in einer Mischung aus Toluol und Dichlormethan. Anschließend wurden alle Materialien mit verschiedenen Lösungs-

mitteln gewaschen und im Vakuum getrocknet. Über Elementaranalyse wurde anschließend die Beladung bestimmt.

Um die Stabilität der heterogenisierten Verbindungen zu testen, wurden die erhaltenen Materialien mit einer wässrigen Cäsiumcarbonatlösung gerührt, dann gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die verbleibende Menge an immobilisierter Verbindung wurde erneut über Elementaranalyse bestimmt. Die Details der obigen Verfahrensschritte sind im Experimentellen Teil in Abschnitt 7.5.12 zu finden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 (Phosphonsäure) und Tabelle 12 (Phosphonsäureester) aufgelistet.

Tab. 11: Immobilisierung und Stabilität der Phosphonsäure **40** auf verschiedenen Metalloxiden.

Trägermaterial	nach Immobilisierung		nach Behandeln mit Base		Verlust durch Behandeln mit Base [%]
	Stickstoffgehalt [%]	Beladung [mmol g ⁻¹]	Stickstoffgehalt [%]	Beladung [mmol g ⁻¹]	
TiO ₂	0.38	0.27	0.05	0.04	87
Al ₂ O ₃	0.30	0.21	0.10	0.07	67
ZrO ₂	0.31	0.22	0.23	0.16	26
Fe ₂ O ₃	0.39	0.28	0.10	0.07	74

In der letzten Spalte ist jeweils angegeben, wie viel Prozent der immobilisierten Verbindung durch das Waschen mit wässriger Cäsiumcarbonatlösung desorbiert wurde.

Tab. 12: Immobilisierung und Stabilität des Phosphonsäureesters **37** auf verschiedenen Metalloxiden.

Trägermaterial	nach Immobilisierung		nach Behandeln mit Base		Verlust durch Behandeln mit Base [%]
	Stickstoffgehalt [%]	Beladung [mmol g ⁻¹]	Stickstoffgehalt [%]	Beladung [mmol g ⁻¹]	
TiO ₂	0.34	0.24	0.01	0.01	97
Al ₂ O ₃	0.26	0.19	0.07	0.05	73
ZrO ₂	0.26	0.19	0.13	0.09	50
Fe ₂ O ₃	0.08	0.06	0.07	0.05	13

In Abbildung 95 sind die Daten noch einmal graphisch aufbereitet dargestellt. Man erkennt sehr gut, dass sich unter Verwendung der Phosphonsäure für alle Trägermaterialien höhere Beladungen als mit dem Phosphonsäureester erzielen ließen. Für die

meisten Trägermaterialien ergibt sich nur ein geringer Unterschied zwischen Säure und Ester. Eisenoxid stellt hier einen Sonderfall dar, da sich nur unter Verwendung der Säure eine nennenswerte Beladung erreichen ließ. Die immobilisierte Phosphonsäure ist außerdem auf allen Trägermaterialien beständiger gegenüber basischen Bedingungen als der Ester. Nichtsdestotrotz ging bei den meisten Trägermaterialien ein Großteil der immobilisierten Verbindung durch das Behandeln mit wässriger Cäsiumcarbonatlösung verloren. Das beste Verhalten zeigt hier die Phosphonsäure **40** auf Zirkoniumdioxid, welche lediglich einen Verlust von 26 % aufweist.

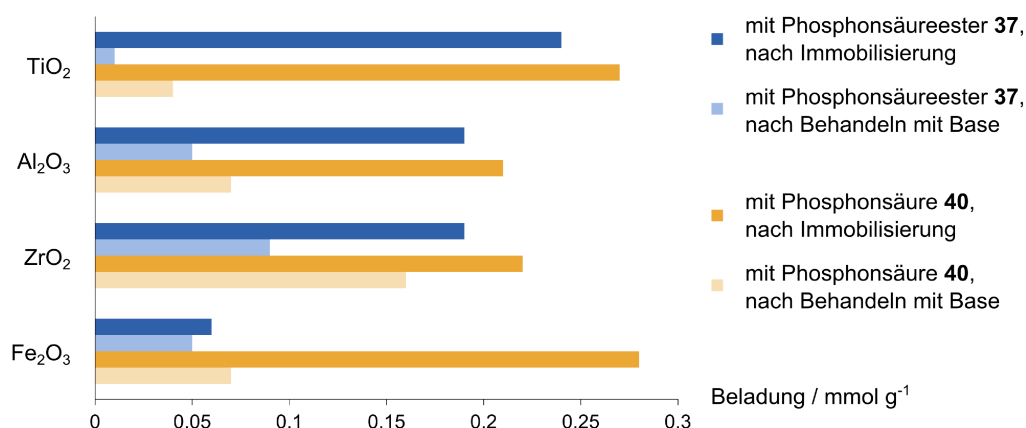


Abb. 95: Immobilisierung und Stabilität von **37** und **40** auf verschiedenen Trägermaterialien.

In der Literatur findet sich eine Studie, bei der die Stabilität von langkettigen Alkylphosphonsäuren auf Titandioxid und Zirkoniumdioxid getestet wurde.^[375] Hierbei wurde für Zirkoniumdioxid bei 65 °C und einem pH-Wert von 10 ein Verlust von 15 % des adsorbierten Materials ermittelt. Die hier verwendeten basischen Bedingungen, mit 400 mg Cäsiumcarbonat auf 10 mL Wasser, ergeben einen pH-Wert von 11.7. Diese wesentlich basischeren Bedingungen sind der Grund, warum vergleichsweise viel Phosphonsäure desorbiert wurde.

Da die Phosphonsäure **40** mit Zirkoniumdioxid die größte Stabilität unter basischen Bedingungen aufwies, wurde beschlossen diese Kombination für die Suzuki-Kupplung unter basischen Bedingungen zu testen. Um während der Waschschrte zwischen den einzelnen Durchgängen nicht zu viel Material zu desorbieren, sollte Methanol, als weniger protisches Lösungsmittel anstelle von Wasser zum Waschen des heterogenen Katalysators verwendet werden.

4.5 Zirkoniumdioxid als Trägermaterial

4.5.1 Einleitung

Zirkoniumdioxid ist ein Metalloxyd das als anorganischer Werkstoff Verwendung findet. Es stabil gegenüber Säuren und Basen und weist eine hohe mechanische und thermische Beständigkeit auf. Da es in der Natur nur in geringen Mengen vorkommt, wird Zirkoniumdioxid großtechnisch aus dem natürlich vorkommendem Mineral Zirkon (ZrSiO_4) durch Schmelzen mit Kalk und Koks hergestellt.^[388] Zirkoniumdioxid kommt in drei Modifikationen vor, die in Abbildung 96 dargestellt sind (Quelle für die Kristallstrukturdaten: McCullough,^[389] Yashima,^[390] und Wyckoff^[358]).

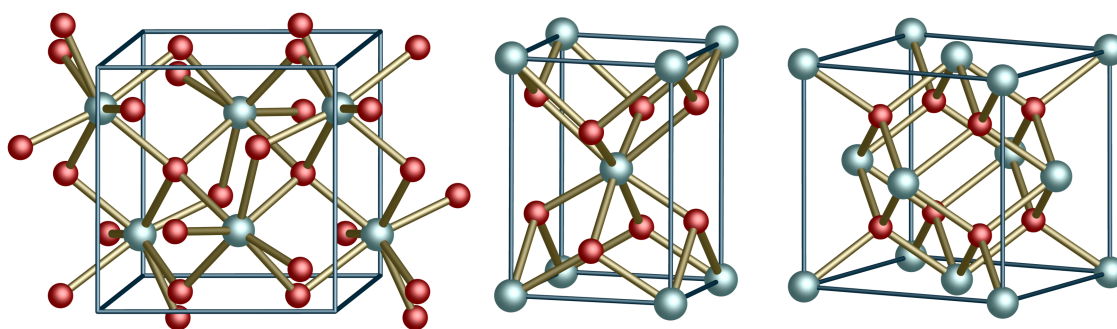
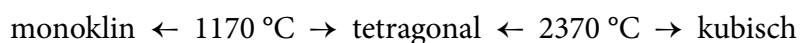


Abb. 96: Modifikationen von Zirkoniumdioxid: monoklin (links), tetragonal (mitte) und kubisch (rechts).^[389,390,358]

Unter normalen Bedingungen besitzt Zirkoniumdioxid die monokline Modifikation. In dieser Form kommt es auch als Mineral in der Natur vor und wird als Baddeleyit bezeichnet. Dies ist eine stark verzerrte Variante des CaF_2 -Typs, bei der Zirkonium eine Koordinationszahl von 7 aufweist.^[391] Erhitzt man Zirkoniumdioxid auf über 1170 °C ändert sich die Struktur und es bildet sich die tetragonale Modifikation aus:^[392]



Ein weiterer Phasenübergang findet bei 2370 °C statt, dabei geht das Material in die kubische Modifikation über.^[392] Diese besitzt den CaF_2 -Typ mit einer Koordinationszahl von 8 für Zirkonium. Die tetragonale oder kubische Modifikation kann bei Raumtemperatur durch Zusatz von CaO , MgO oder Y_2O_3 stabilisiert werden.^[392] Bei Einsatz von Y_2O_3 erhält man sogenanntes „Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid“ (YSZ). Diesen Effekt der Stabilisierung der tetragonalen oder kubischen Modifikation macht man sich

in verschiedenen Anwendungsbereichen zunutze. Reines Zirkoniumdioxid springt, sobald es von der monoklinen in die tetragonale Modifikation übergeht, da die tetragonale Modifikation ein geringeres Volumen aufweist. Für Anwendungen bei sehr hohen Temperaturen stabilisiert man die gewünschte Modifikation durch Zusätze. Den Effekt der Volumenänderung kann man auch ausnutzen, um selbstheilende Materialien herzustellen.^[391] Dabei kommt partiell stabilisiertes tetragonales Zirkoniumdioxid zum Einsatz. Bei mechanischer Beschädigung wandelt sich das Material an der beschädigten Stelle in die monokline Modifikation um und ist durch die Volumenvergrößerung in der Lage den Defekt zu beheben.

Zirkoniumdioxid kommt in einer Vielzahl von Anwendungsfeldern zum Einsatz. Zum einen ist es ein häufig eingesetztes Weißpigment in Porzellan.^[388] Zum anderen wird es aufgrund seiner hohen chemischen, thermischen und mechanischen Beständigkeit als Hochleistungskeramik eingesetzt. In dieser Funktion findet es z.B. bei der Auskleidung von Behältern und anderen stark beanspruchten temperaturfesten Teilen im Maschinen- und Apparatebau Verwendung.^[393] Als Diamantimitationen kommen synthetisch hergestellte Zirkoniumdioxidkristalle, die in der kubischen Modifikation stabilisiert sind, zum Einsatz.^[330]

Durch die Dotierung mit Y_2O_3 kommt es neben der Stabilisierung der tetragonalen oder kubischen Modifikationen auch zu einer Erhöhung der Ionenleitfähigkeit.^[393,394] Der Grund dafür liegt in der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen, die durch den Einbau von Y^{3+} -Ionen in das Gitter hervorgerufen wird. Dadurch kann das Material bei hohen Temperaturen als Anionenleiter eingesetzt werden. Als keramischer Festelektrolyt wird es in oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC)^[395,396] und zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken (λ -Sonde)^[397,398] eingesetzt.

Aufgrund seiner mechanischen Robustheit kommt Zirkoniumdioxid auch in der Prothetik und dort insbesondere im Dentalbereich zum Einsatz.^[399,400] Hierbei macht man sich bereits die Anbindungseigenschaften von Phosphonsäuren auf Zirkoniumdioxid zunutze. Abbildung 97 zeigt das Funktionsprinzip eines Haftvermittlers der Firma Kuraray Dental, bei dem Phosphonsäuregruppen zur besseren Anbindung von Kompositmaterialien auf Zirkoniumdioxidoberflächen zum Einsatz kommen.^[401,402]

Als Katalysator wurde Zirkoniumdioxid bisher unter anderem für Aldolreaktionen,^[403] Isomerisierungen von Alkenen^[404] und Hydrierungen^[404] eingesetzt. Eine ausführliche Übersicht über die Anwendung von Zirkoniumdioxid in der Katalyse bietet der Reviewartikel von Yamaguchi.^[405]

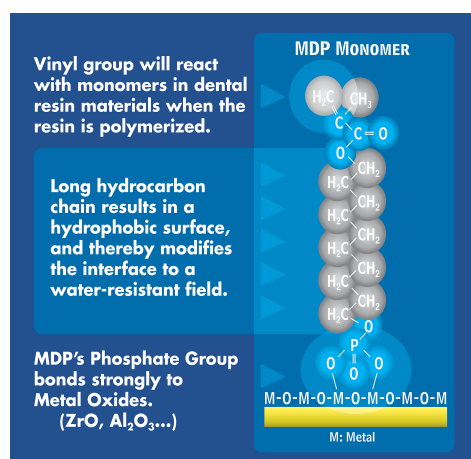


Abb. 97: Anbindung von Clearfil Ceramic Primer (Kuraray Dental) auf Metalloxiden.^[401,402]

Als Trägermaterial wurde Zirkoniumdioxid bisher meist nur für Metalle oder Metalloxide verwendet.^[405–407] Des Weiteren finden gemischte Metalloxide bestehend aus Zirkoniumdioxid und Wolfram- oder Molybdänoxid in diversen säurekatalysierten Reaktionen Anwendung.^[408]

Für die Anbindung von homogen organischen Katalysatoren auf Zirkoniumdioxid finden sich in der Literatur nur sehr wenige Beispiele.^[409,410] Von Lin *et al.* wurde ein mit Phosphonsäuren-modifizierter BINAP-Ligand benutzt, um einen Rutheniumkomplex zu synthetisieren (Abbildung 98, links), der anschließend in ein Zirkoniumphosphonat-Hybridmaterial eingebaut wurde.^[409] Dieses Hybridmaterial wurde erfolgreich für die asymmetrische Hydrierung eingesetzt. Die Gruppe um Villemin synthetisierte ein Zirkoniumphosphonat-Hybridmaterial aus einem Triphenylphosphanpalladiumkomplex (Abbildung 98, rechts) und setzte das erhaltene Hybridmaterial als Katalysator für die Heck-Kupplung ein.^[410]

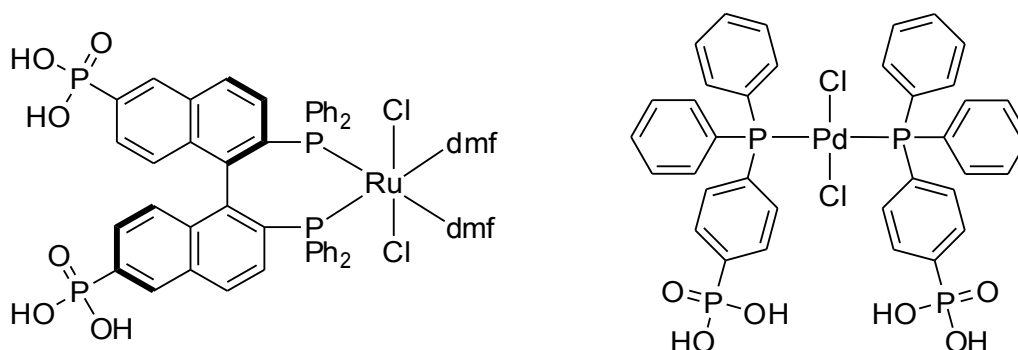


Abb. 98: Beispiele aus der Literatur für bereits in Zirkoniumphosphonat-Hybridmaterialien eingebaute Komplexe.^[409,410]

Bisher gibt es also nur sehr wenige Beispiele für die Anbindung von homogenen Katalysatoren auf Zirkoniumdioxid. Zudem wird in den wenigen bekannten Beispielen der homogene Katalysator in ein Hybridmaterial eingebaut, anstatt den Komplex auf einer vorhandenen Oberfläche zu immobilisieren.

Zirkoniumdioxid besitzt sehr vielfältige Oberflächeneigenschaften. An der Oberfläche befinden sich positiv geladene Zirkoniumzentren und negativ geladene Sauerstoffzentren.^[411] Die Zirkoniumpositionen wirken dabei als harte Lewis-saure Zentren, die Sauerstoffpositionen dagegen als Lewis-Basen. Zusätzlich befinden sich auch zwei verschiedene Arten von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche.^[405] Diese weisen nur eine sehr schwache Acidität auf und reagieren bevorzugt als Brønsted-Basen.^[411] Insgesamt verhält sich die Oberfläche je nach Material schwach sauer bis schwach basisch mit einem isoelektrischen Punkt (IEP) von 5.8–8.3.^[260] Titandioxid weist dagegen einen niedrigeren IEP von 6.2–7.0 auf und ist damit etwas saurer. Dies ist eine der Ursachen für die stärkere Anbindung von Phosphonsäuren an Zirkoniumdioxidoberflächen im Vergleich zu Titandioxid.^[375] Des Weiteren besitzt die Oberfläche auch oxidierende und reduzierende Eigenschaften.^[404] Als Vorteil gegenüber den häufig eingesetzten Trägermaterialien Aluminiumoxid oder Kieselgel weist Zirkoniumdioxid zudem eine bemerkenswerte chemische Stabilität gegenüber Säuren und Basen auf.^[411]

Als Trägermaterial für die Immobilisierung des homogenen Katalysators wurde ein kommerziell erhältliches Zirkoniumdioxidpulver ausgewählt (Alfa Aesar: ZrO₂ Catalyst Support, Bestellnummer: 43815). Im Gegensatz zum verwendeten Trägermaterial für Titandioxid (AEROXIDE® TiO₂ P90), das bereits von mehreren Arbeitsgruppen umfangreich untersucht wurde und in der Literatur ausführlich beschrieben ist, standen über das hier verwendete Zirkoniumdioxidträgermaterial kaum Informationen zur Verfügung. Für die Charakterisierung des Hybridmaterials sollte daher zunächst auch auf die Struktur des Trägermaterials eingegangen werden. Zu klären war insbesondere ob das Zirkoniumdioxid auch andere Modifikationen als die monokline aufweist. Außerdem sollte die Größe der Primärteilchen bestimmt sowie das Material auf poröse Oberflächeneigenschaften getestet werden.

4.5.2 Synthese des Katalysators **42**

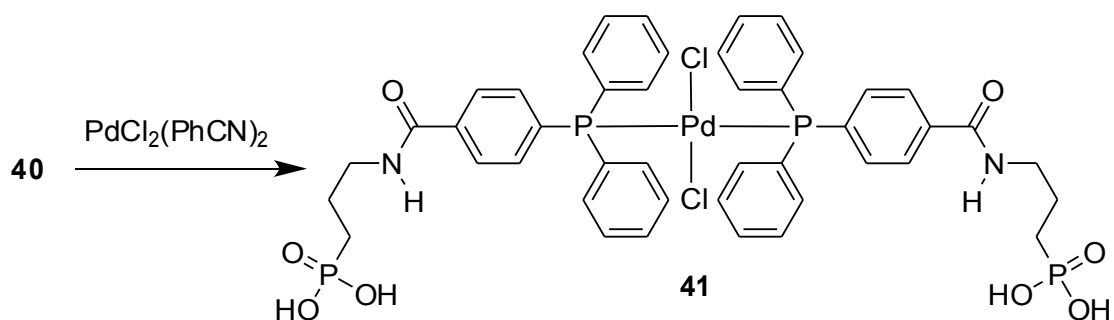
Bei der Synthese von Palladiumkomplexen mit Triphenylphosphanliganden, die sehr polare Säuregruppen enthalten, sind einige Besonderheiten zu beachten. Die normalerweise angewandte Methode, den Komplex in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Dichlormethan, durch Umsetzen mit einer unpolaren Palladiumvorstufe zu synthetisieren, funktioniert aufgrund der mangelnden Löslichkeit des Liganden nicht.

Löst sich der Ligand in Wasser, wie das z. B. für Natriumsalze von Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren der Fall ist, kann der Komplex in Wasser durch Umsetzen mit PdCl_2 oder K_2PdCl_4 erhalten werden.^[385,412–415] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Komplex in einem Zweiphasen-System zu synthetisieren.^[415,416] Dabei mischt man eine wässrige Phase, die den wasserlöslichen Ligand enthält, und eine organische Phase, in welcher die unpolare Palladiumvorstufe gelöst ist. Das Palladium koordiniert dann an den in der Wasserphase gelösten Liganden.

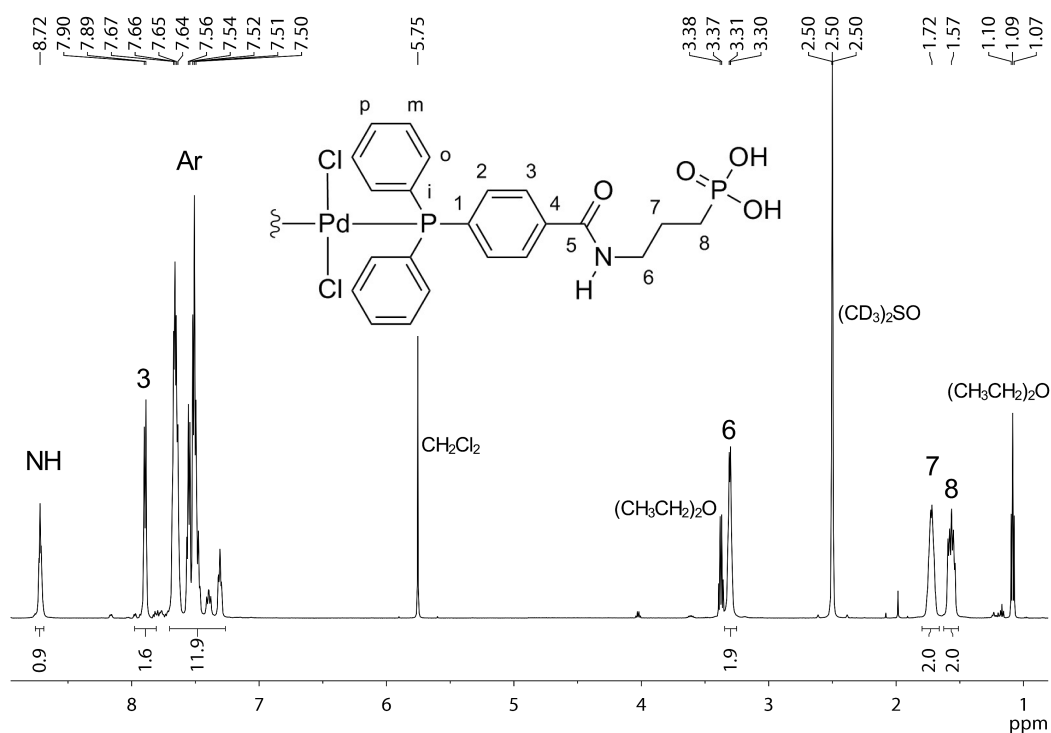
Da es unter basischen wässrigen Bedingungen zur Zersetzung von Palladiumkomplexen kommt, sind Komplexsynthesen mit Wasser als Lösungsmittel oftmals mit Problemen verbunden.^[385,415,417] Hier lag zudem der Fall vor, dass der Ligand **40** in Wasser unlöslich ist. Nur durch Zusatz von Basen (z. B. NaOH) zur Deprotonierung der Phosphonsäuregruppe, lässt er sich in Wasser lösen. Bei Einsatz des Natriumsalzes des Liganden würde jedoch die erwähnte Schwierigkeit bezüglich der Zersetzung des Komplexes unter basischen wässrigen Bedingungen auftreten.

Von daher wurde nach einer alternativen Methode gesucht, um den Palladiumkomplex zu synthetisieren. Nach mehreren Versuchen gelang es, den Komplex in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol zu synthetisieren. Dabei wurde der Ligand zuerst in Dichlormethan suspendiert. Anschließend wurde die in Dichlormethan gelöste Palladiumvorstufe zugesetzt. Dann wurde tropfenweise so viel getrocknetes Methanol zugegeben, bis eine klare gelbe Lösung entstand. Auf diese Weise gelang es, den Palladiumdichloridokomplex **41** durch Umsetzung von 33-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure (**40**) mit Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol zu erhalten (Abbildung 99).

Der synthetisierte Palladiumkomplex zeigt ein ähnliches Lösungsverhalten wie der Ligand **40**. Er ist in DMSO, einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol sowie einer Mischung aus Wasser und Acetonitril gut löslich.

Abb. 99: Synthese von **41**.

Der Komplex **41** wurde vollständig mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **41** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ist in Abbildung 100 gezeigt.

Abb. 100: ^1H -NMR-Spektrum von **41**.

Der Komplex ist noch leicht durch Dichlormethan und Diethylether verunreinigt, wie an den entsprechenden Lösungsmittelsignalen zu erkennen ist. Diese Lösungsmittel lassen sich aufgrund der Polarität der Phosphonsäuregruppen auch nicht durch längeres Trocknen entfernen. Gegenüber dem analogen Phosphonsäurediethylesterkomplex **38** verändert sich das ^1H -NMR-Spektrum kaum, lediglich die Signale für die Ethoxygruppen fehlen. Zusätzlich ist das Signal für das Amidproton bei 8.72 ppm sichtbar. Im

Chemical structure of compound 5 is shown above the spectrum. The structure is a palladium complex with two chlorophenyl groups, a 4-(2-(diethylamino)ethyl)phenyl group, and a 2-(diethylamino)ethyl phosphonate group. The peaks are assigned as follows:

- 165.6 ppm: Pd
- 136.6-126.9 ppm: Aromatic carbons
- 65.0 ppm: CH₂ of phosphonate
- 55.0 ppm: CH₂ of phosphonate
- 25.9 ppm: CH₃ of phosphonate
- 25.0 ppm: CH₃ of phosphonate
- 23.1 ppm: CH₃ of phosphonate
- 23.0 ppm: CH₃ of phosphonate
- 15.2 ppm: CH₃ of phosphonate

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **41** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ zeigten sich neben den eigentlich erwarteten Signalen noch weitere Signale (Abbildung 102). Über einen Vergleich der Peakflächen konnten die gemeinsam zu einer Spezies gehörenden Signale identifiziert werden. Damit war klar, dass zwei Signalsätze im Spektrum zu sehen sind, die jeweils zusammen gehören: Die Hauptspezies mit den Signalen bei 24.87 und 27.72 ppm und des Weiteren die Signale bei 27.83 und 33.55 ppm, die einen wesentlich kleineren Anteil ausmachen. Um die Ursache der zusätzlichen Signale aufzuklären, wurden zusätzliche ^{31}P -NMR-Spektren von **41** in einer 1:1 Mischung aus CDCl_3 und CD_3OD und einer 1:1 Mischung aus CD_3CN und D_2O aufgenommen (Abbildung 102). In diesen Lösungsmitteln wurden ebenfalls zusätzliche Signale beobachtet. Aufgrund von vorherigen Versuchen war die chemische Verschiebung des oxidierten Liganden bereits bekannt: 33.00 ppm für die $\text{O=PPh}_2\text{R}$ -Gruppe und 30.47 ppm für die $\text{PO}(\text{OH})_2$ -Gruppe (in einer Mischung aus

CDCl_3 und CD_3OD). Eine Oxidation des Liganden konnte also als Ursache für die zusätzlichen Signale ausgeschlossen werden.

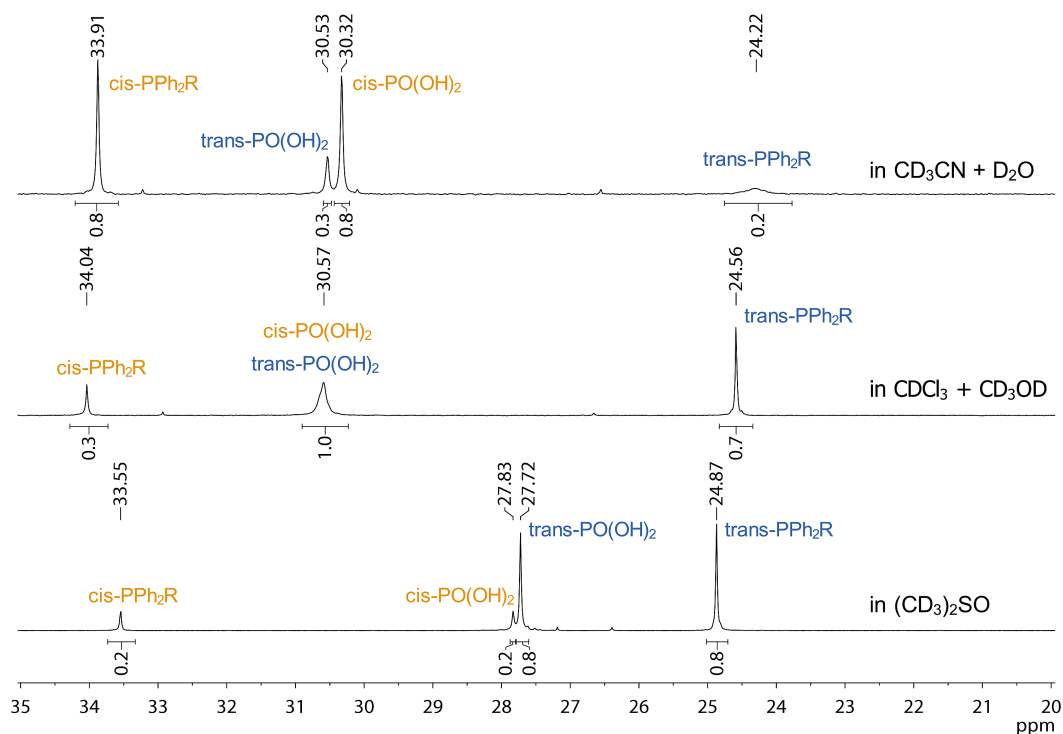


Abb. 102: ^{31}P -NMR-Spektren von **41** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Da sich die Peakflächen der einzelnen Spezies je nach Lösungsmittel verändern, wurde eine *cis/trans*-Isomerie als Ursache vermutet. Die beiden möglichen Isomere sind in Abbildung 103 dargestellt.

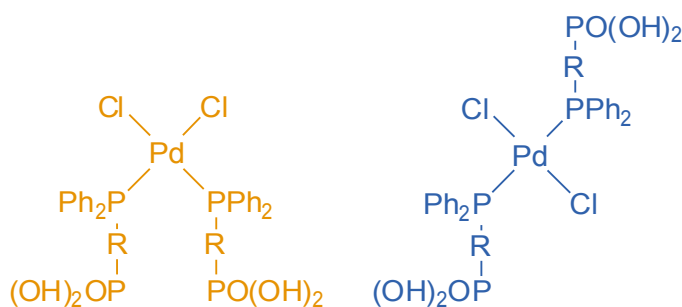


Abb. 103: *cis*- und *trans*-Konfiguration von **41**.

Das Phänomen der *cis/trans*-Isomerie ist für Palladiumphosphankomplexe bekannt und ausführlich in der Literatur beschrieben.^[418] Insbesondere für Palladiumtriphenylphosphankomplexe mit Phosphonsäuresubstituenten, wurde dieses Verhalten von Hermann

et al. in zwei Veröffentlichungen bereits dokumentiert.^[385,415] Mittels einer empirischen Formel lassen sich die einzelnen Peaks den verschiedenen Isomeren zuordnen:^[419,420]

$$\Delta\delta_p = \delta_p(\text{koordiniert}) - \delta_p(\text{frei}) = A \cdot \delta_p(\text{frei}) + B$$

Wenn die chemische Verschiebung für den freien Ligand bekannt ist, lässt sich über die oben genannte Formel die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta_p(\text{ber})$ für das *trans*- und das *cis*-Isomer ausrechnen. Über $\Delta\delta_p(\text{ber}) + \delta_p(\text{frei})$ erhält man dann die chemische Verschiebung für den Komplex in der jeweiligen Konfiguration $\delta_p(\text{koordiniert})$. Die Werte für die allgemeinen Koeffizienten *A* und *B* für einen Palladiumkomplex der Zusammensetzung PdCl_2L_2 mit Phosphanliganden sind in Tabelle 13 aufgelistet.^[419,420]

Tab. 13: Koeffizienten *A* und *B* für *cis*- und *trans*-Isomere von Palladiumkomplexen der Zusammensetzung PdCl_2L_2 .^[419,420]

Konfiguration	<i>A</i>	<i>B</i> ^[a]
<i>cis</i>	-0.315 ± 0.033	38.11 ± 0.86
<i>trans</i>	-0.359 ± 0.023	28.01 ± 0.61

[a] Vorzeichen des Koeffizienten *B* gegenüber der Originalquelle geändert, um die in den siebziger Jahren geänderte Konvention bezüglich des Vorzeichens der chemischen Verschiebung in ³¹P-Spektren zu berücksichtigen.

Für den Komplex **41** erhält man die in der Tabelle 14 gezeigten Ergebnisse der chemischen Verschiebungen sowie die experimentellen (exp) und berechneten (ber) Werte der Koordinationsverschiebung $\Delta\delta_p$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tab. 14: Chemische Verschiebungen für die *trans*- und *cis*-Isomere sowie experimentelle (exp) und berechnete (ber) Werte für $\Delta\delta_p$ von **41** in verschiedenen Lösungsmitteln.^[a]

Lösungsmittel	<i>trans</i> -Isomer			<i>cis</i> -Isomer		
	δ_p	$\Delta\delta_p(\text{exp})$	$\Delta\delta_p(\text{ber})$	δ_p	$\Delta\delta_p(\text{exp})$	$\Delta\delta_p(\text{ber})$
$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	24.56	29.22	29.68	34.05	38.71	39.57
$\text{CD}_3\text{CN} + \text{D}_2\text{O}$	24.23	29.37	29.86	33.91	39.05	39.73
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	24.87	30.72	30.11	33.55	39.40	39.95

[a] $\delta_p(\text{frei})$: -4.66 ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), -5.14 ($\text{CD}_3\text{CN} + \text{D}_2\text{O}$), -5.85 ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$).

Die Werte für die berechnete und experimentelle Koordinationsverschiebung weisen dabei eine Übereinstimmung mit einer Abweichung von weniger als 1 ppm auf. Diese Genauigkeit entspricht der, die auch von Hermann *et al.* erhalten wurde.^[385,415]

Aufgrund dieser Ergebnisse kann zweifelsfrei gezeigt werden, dass eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomeren für **41** in verschiedenen Lösungsmitteln vorliegt. Das Signal bei 24.23–24.87 ppm kann dem *trans*-Isomer und das Signal bei 33.55–34.05 ppm dem *cis*-Isomer zugeordnet werden. Das Verhältnis der beiden Isomere hängt dabei von der Polarität des Lösungsmittels ab. In polaren Lösungsmitteln bildet sich bevorzugt das *cis*-Isomer, da dieses ein deutlich größeres Dipolmoment besitzt, welches mit den Dipolmomenten der Lösungsmittelmoleküle wechselwirken kann.^[418] Die Signale der Phosphonsäuregruppen lassen sich über die Peakflächen dem entsprechenden Isomer zuordnen.

Um **41** auf Zirkoniumdioxid zu immobilisieren, wurde der Komplex in einer 1:1 Mischung aus Methanol und Dichlormethan mit kommerziell erhältlichem Zirkoniumdioxid (Alfa Aesar: ZrO₂ Catalyst Support, Bestellnummer: 43815) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 104).

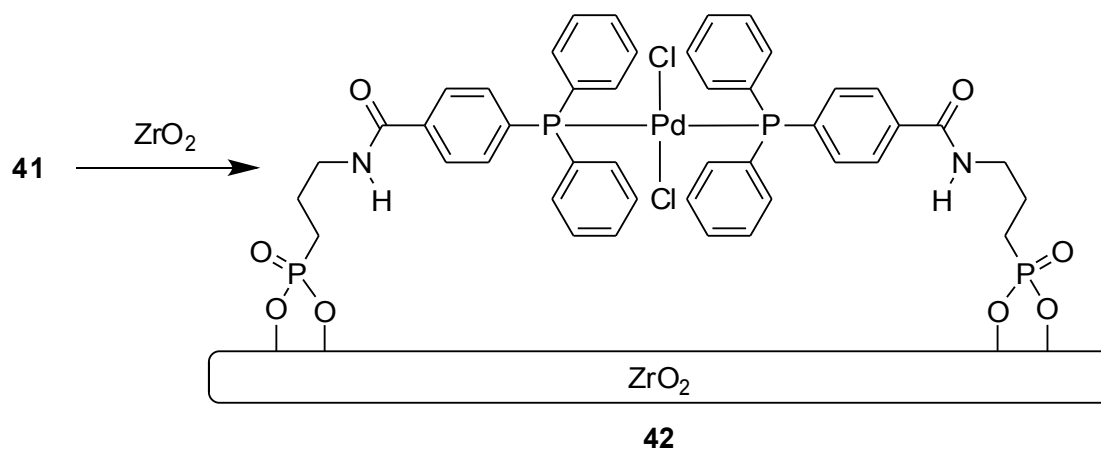


Abb. 104: Synthese des Hybridmaterials **42**.

Das erhaltene Hybridmaterial wurde mittels Soxhlet-Extraktion mit einer 1:1 Mischung aus Methanol und Dichlormethan für 20 h aufgereinigt. Durch diese Methode wurden 4.3 g des Hybridmaterials **42** hergestellt.

4.5.3 Charakterisierung des Katalysators **42**

Das erhaltene Hybridmaterial **42** wurde durch verschiedene Methoden charakterisiert. Die über Elementaranalyse ermittelte Beladung von 0.11 mmol/g liegt im selben Bereich, wie für den auf Titandioxid immobilisierten Komplex. Als BET-Oberfläche wurde ein Wert von 94 m² für das Trägermaterial und von 107 m² für das synthetisierte Hybridmaterial ermittelt. Damit errechnet sich eine Oberflächenbeladung B_s von 0.83 Komplexmolekülen pro nm² (Tabelle 15).

Tab. 15: Charakterisierungsdaten von ZrO₂ und **42**.

Material	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	Elementare Zusammensetzung [%]			B [mmol g ⁻¹]	B_s [nm ⁻²]
		C	H	N		
ZrO ₂	94	-	-	-	-	-
42	107	5.77	0.74	0.32	0.11	0.83

Die Stickstoffsorptionsisothermen des Trägermaterials und des Hybridmaterials sind in Abbildung 105 und 106 dargestellt.

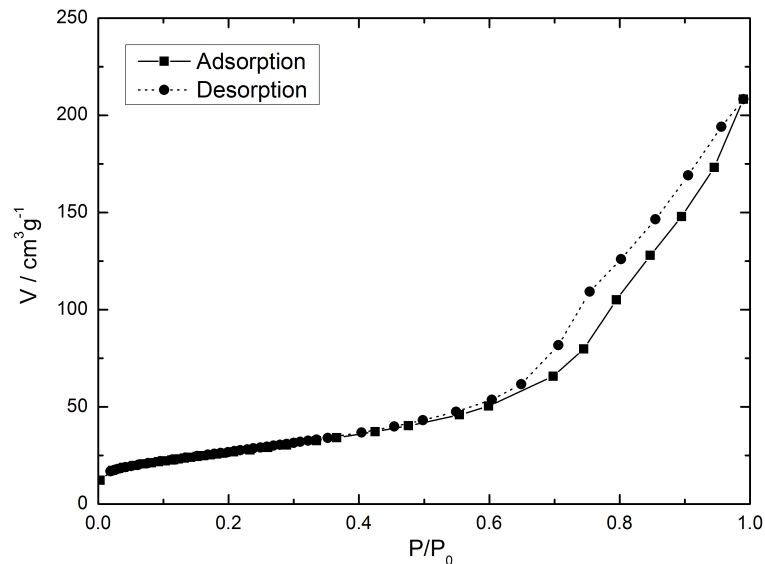


Abb. 105: Stickstoffsorptionsisothermen von ZrO₂.

Beide Materialien weisen laut IUPAC eine Typ IV Isotherme auf.^[366] Im Vergleich zu den Titandioxidnanopartikeln zeigen die Materialien eine wesentlich stärkere Hysterese. Laut Herstellerangaben hat das Trägermaterial eine BET-Oberfläche von 90 m² und eine

Porenradienverteilung von 80–400 Å. Für das Trägermaterial wurden aus den Sorptionsmessungen eine Porenradienverteilung nach der BJH-Methode berechnet. Aus dieser ist zu erkennen, dass das Trägermaterial keine Poren mit einem klar definierten Durchmesser enthält. Die beobachtete Hysterese kommt also aufgrund von Kapillarkondensation in den Zwischenräumen der Nanopartikel zustande.

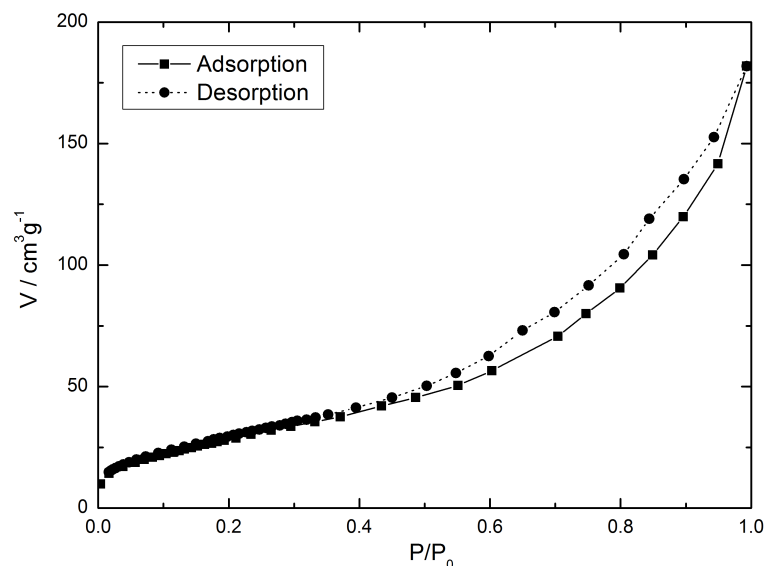


Abb. 106: Stickstoffsorptionsisothermen von 42.

Dass keine geordneten Mesoporen vorhanden sind, lässt sich auch mittels der Röntgen-Pulverdiffraktometrie belegen (Abbildung 107). Geordnete Mesoporen treten in Röntgen-Pulverdiffraktogrammen normalerweise durch Reflexe bei kleinen Winkeln in Erscheinung. Solche Reflexe treten im Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von 42 nicht auf.

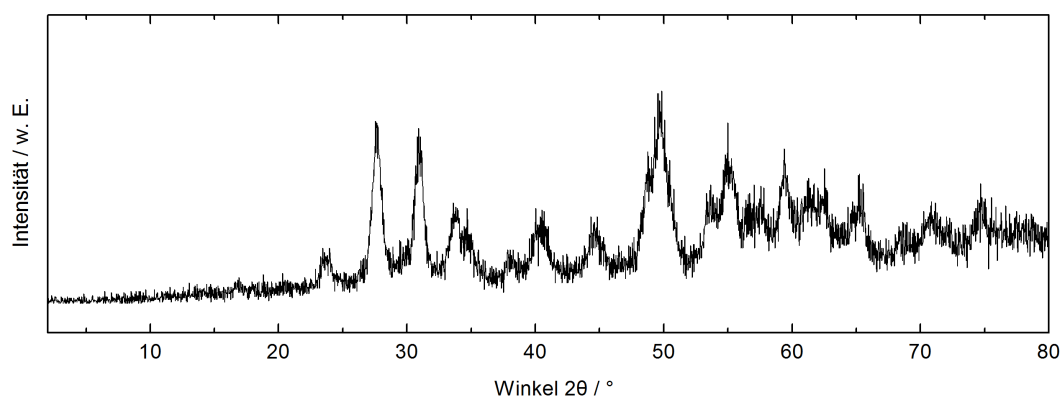


Abb. 107: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von 42.

Zusätzlich lässt sich aus den erhaltenen Daten die Modifikation des Zirkoniumdioxids bestimmen. Die beobachteten Reflexe bei 28° und 31° sind charakteristisch für die monokline Modifikation von Zirkoniumdioxid.^[392,421–423] Des Weiteren könnten auch sehr geringe Anteile der tetragonalen oder der kubischen Modifikation im Material vorhanden sein. Anhaltspunkte für das Vorhandensein weiterer Modifikationen bieten die Schulter bei 30° und der Reflex bei 50° .^[424,425] Da die kubische und die tetragonale Modifikation sehr ähnliche Gitterparameter aufweisen, ist es schwierig diesen beiden Modifikationen in XRD-Messungen zu unterscheiden.^[426] Zudem ist das Diffraktogramm nicht gut genug aufgelöst, um eine Identifikation weiterer Phasen neben der Hauptphase zu ermöglichen.

Aus den Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen des Materials kann die Größe der Nanopartikel bestimmt werden (Abbildung 108). Sie liegt zwischen 10 und 20 nm.

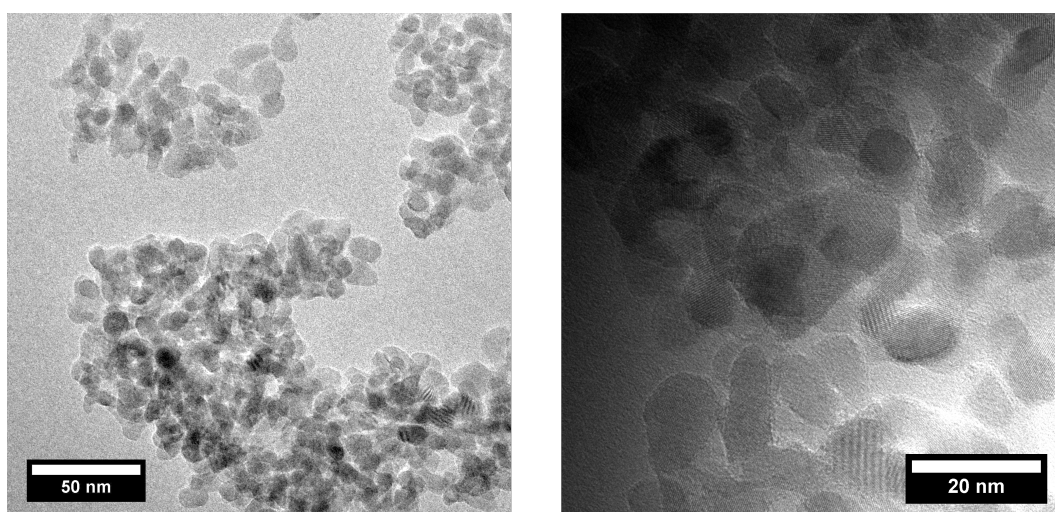


Abb. 108: TEM-Aufnahmen von **42**.

Die thermogravimetrische Analyse des Materials **42** zeigt einen Gewichtsverlust von insgesamt 16.0 % (Abbildung 109). Dabei werden hauptsächlich zwei Prozesse beobachtet: einmal ein Gewichtsverlust bei 100°C und ein zweiter Gewichtsverlust zwischen 375 und 475°C . Der erste Prozess kann durch die Desorption von physisorbiertem Wasser erklärt werden. Dies lässt sich auch aus der Kurve, die den Wärmefluss angibt, belegen, da die Physisorption von Wasser immer ein endothermer Prozess ist. Der zweite Gewichtsverlust zwischen 375 und 475°C wird durch die Zersetzung und Oxidation des Komplexes verursacht. Zudem treten bei 250 und 350°C bereits kleinere Gewichts-

verluste auf, was auf eine schrittweise Zersetzung des Komplexes bereits bei niedrigeren Temperaturen hindeutet.

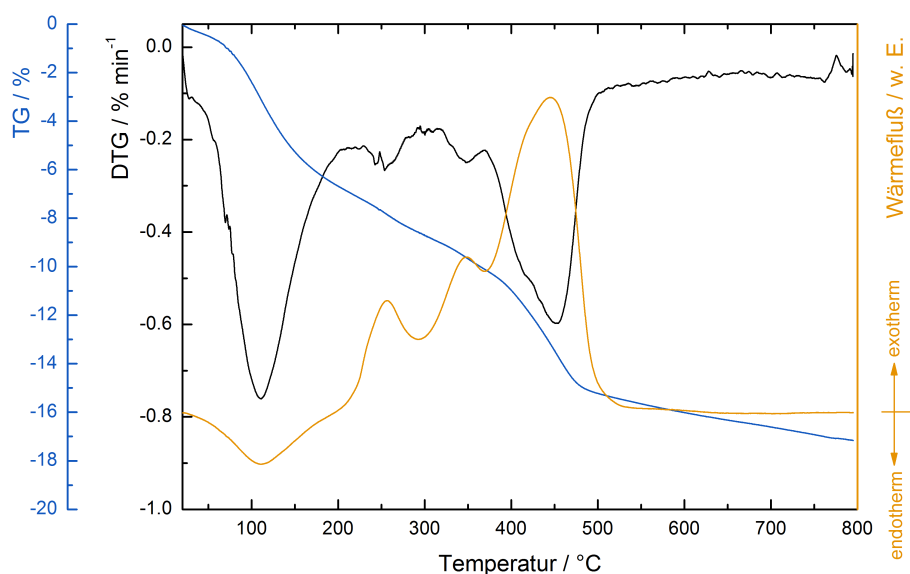


Abb. 109: Thermogravimetrische Analyse von **42**.

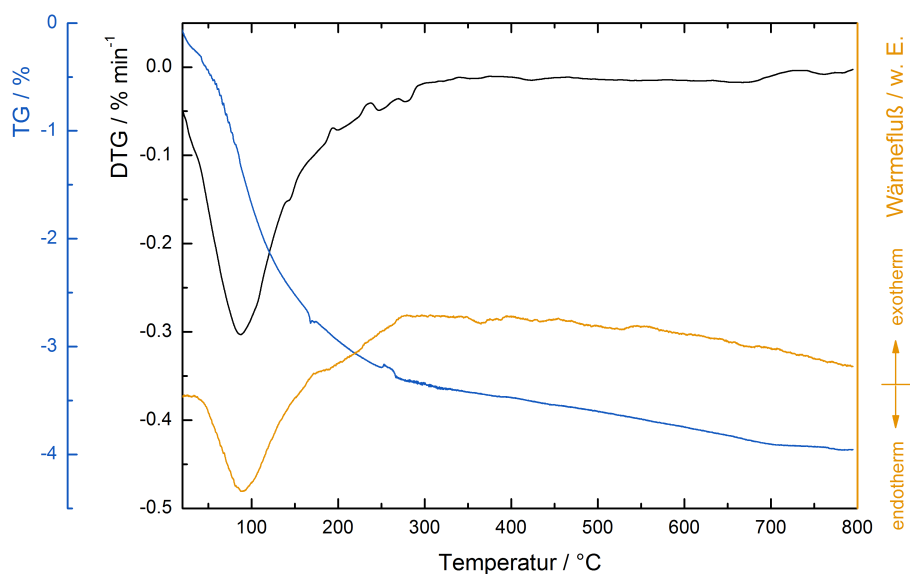


Abb. 110: Thermogravimetrische Analyse von ZrO_2 .

Um zu belegen, dass der Gewichtsverlust bei 100 °C nicht vom immobilisierten Material verursacht wird, wurde zusätzlich das Trägermaterial ZrO_2 mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht (Abbildung 110). Hier tritt nur der Gewichtsverlust durch das physisorbierte Wasser bei 100 °C auf. Alle Peaks oberhalb von 100 °C in der thermogravimetrischen Analyse von **42** werden also durch den Verlust des immobili-

sierten Moleküls verursacht. Der Gewichtsverlust aufgrund des physisorbierten Wasser beträgt 4.0 %. Im Vergleich zu **39** adsorbiert das Hybridmaterial **42** damit wesentlich mehr Wasser auf der Oberfläche.

In Abbildung 111 ist das IR-Spektrum des Hybridmaterials **42** dargestellt. Bei 3062 cm^{-1} ist die Aryl-H-Valenzschwingung und bei 2942 cm^{-1} ist die (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen zu sehen.^[374] Die breite Bande zwischen 3400 und 3100 cm^{-1} wird von physisorbiertem Wasser verursacht. Das Auftreten dieser Bande bestätigt damit die Ergebnisse aus der thermogravimetrischen Analyse. Des Weiteren werden die charakteristischen Banden der Amidgruppe detektiert: 1639 cm^{-1} (Amid I) und 1545 cm^{-1} (Amid II). Die Bande bei 1437 cm^{-1} kann den CH_2 -Einheiten der Propylkette und der Aryl-P-Schwingung zugeordnet werden.^[374]

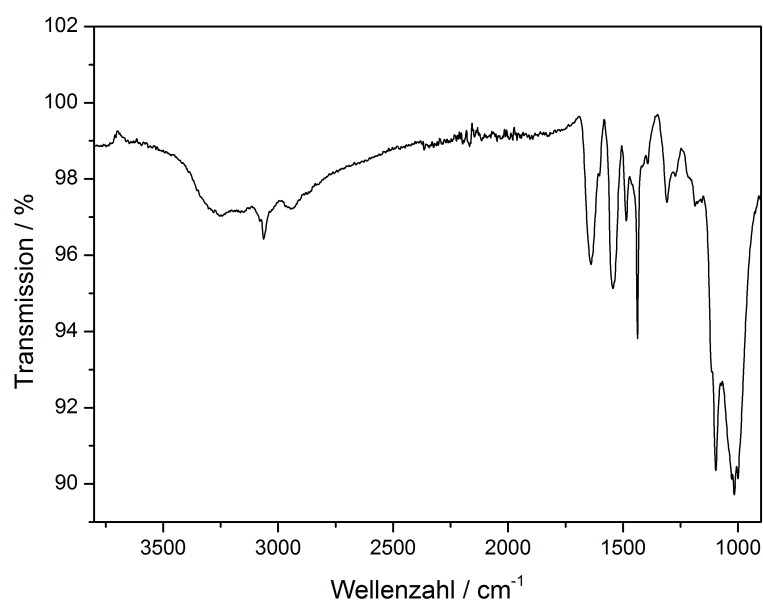


Abb. 111: IR-Spektrum von **42**.

Der für die Anbindung der Phosphonsäure auf dem Trägermaterial wichtige Bereich ist in Abbildung 112 noch einmal vergrößert dargestellt. In blau ist das IR-Spektrum der entsprechenden, nicht adsorbierten Verbindung **41** dargestellt. Um die Spektren besser vergleichen zu können, wurde das Spektrum des Komplexes auf 25 % der Intensität skaliert. Auffällig ist, dass die (P-OH)-Streckschwingung, die für Verbindung **41** bei 935 cm^{-1} erscheint, für das Hybridmaterial vollständig verschwindet. Des Weiteren wird die (PO_3) -Streckschwingung bei 1000 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben und stark verbreitert. Diese beiden Änderungen belegen die Anbindung der Phosphonsäure durch Kondensationsreaktionen an die Zirkoniumdioxidoberfläche.^[267,427]

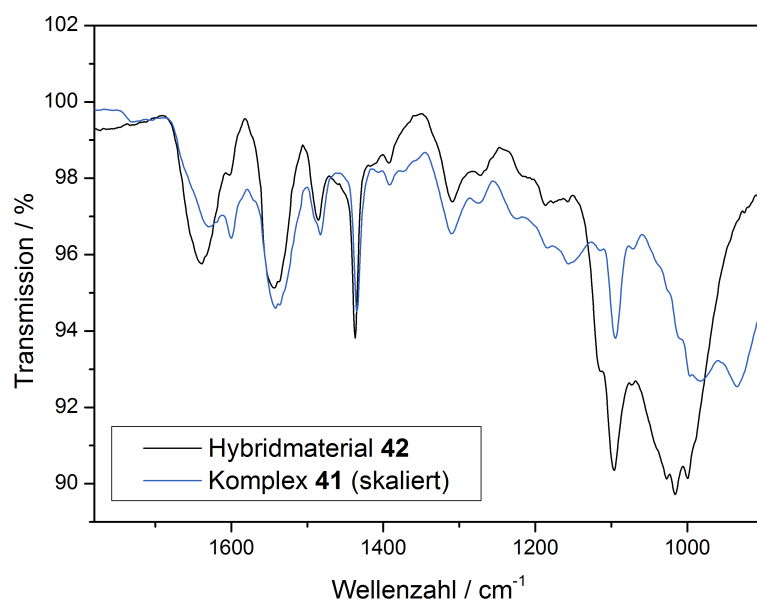


Abb. 112: Ausschnitt aus den IR-Spektren von **42** und **41**.

Die Anbindung der Phosphonsäure lässt sich auch im ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von **42** nachweisen (Abbildung 113).

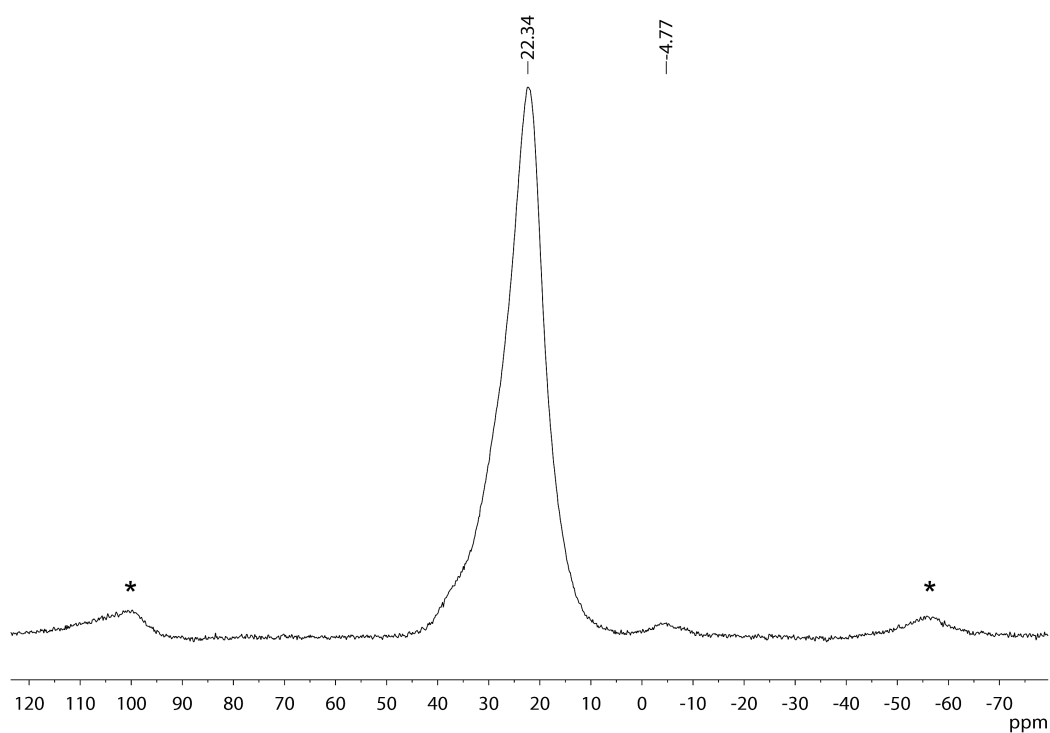


Abb. 113: ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von **42**.

Als Hauptpeak ist ein stark verbreitetes Signal bei 22.34 ppm zu sehen. Für an Zirkoniumdioxid gebundene Alkylphosphonsäuren wird in der Literatur eine chemische Verschiebung von 21 bis 25 ppm angegeben.^[378,427] Die starke Verbreiterung des Signals beruht auf der Vielzahl an Anbindungsmodi die gleichzeitig im Material vorliegen.^[427] Im Vergleich zur freien Phosphonsäuregruppe von Verbindung **41** und im Gegensatz zum immobilisierten Komplex auf Titandioxid (**39**) ist eine deutliche Hochfeldverschiebung feststellbar. Die Verbreiterung und Verschiebung des Signals können als Hinweise auf eine stärkere Anbindung interpretiert werden.^[428] Wie auch für Material **39** sind durch die starke Verbreiterung der Peaks kaum Aussagen über die einzelnen Phosphorgruppen möglich. Bezüglich der Konfiguration des Palladiumkomplexes kann aber darauf geschlossen werden, dass hauptsächlich eine *trans*-Anordnung vorliegt. Bei 34 ppm, dem Bereich in dem das Signal des *cis*-Isomers von **41** liegt, ist lediglich ein schwache Schulter zu sehen. Zusätzlich erscheint ein sehr schwacher Peak bei -4.77 ppm im Spektrum, der dem freien Liganden zugeordnet werden kann. Da für Verbindung **41** dieses Signal nicht detektiert wurde, ist eine minimale Dekomplexierung während des Immobilisierungsschritts dafür verantwortlich. Das ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum ist in Abbildung 114 dargestellt.

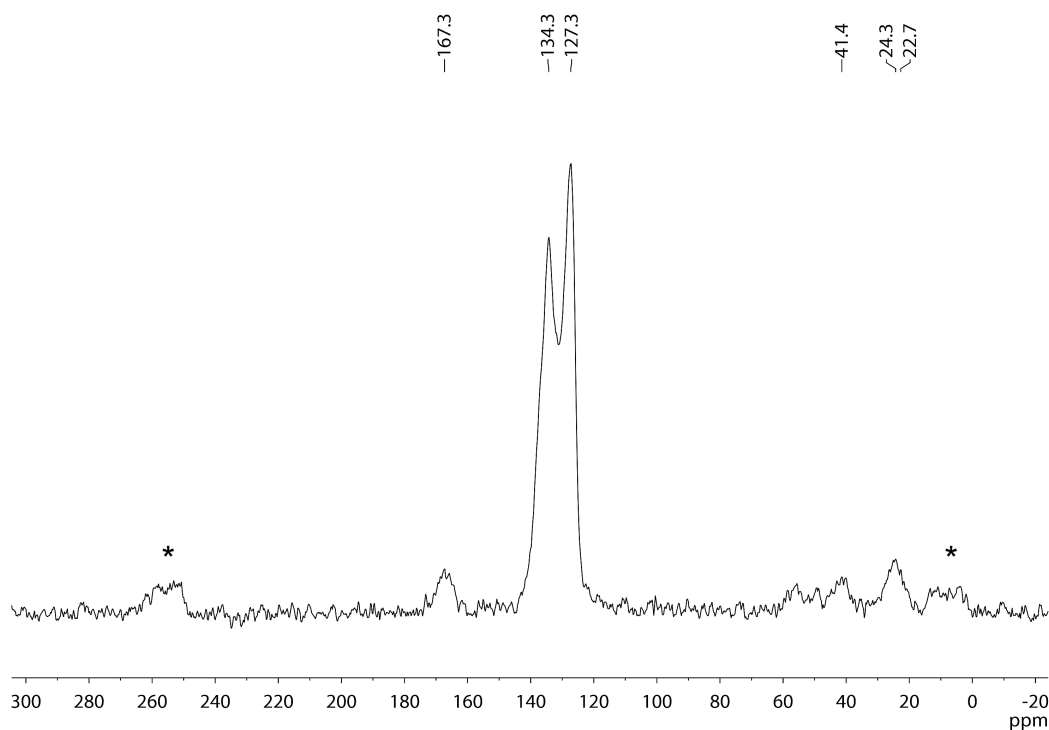


Abb. 114: ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **42**.

Im Vergleich zu dem Spektrum von Material **39** gibt es bis auf das Fehlen der Ethoxygruppen keinerlei Veränderungen. Zwischen 122 und 142 ppm erscheinen die aromatischen Kohlenstoffatome. Für das Carbonylkohlenstoffatom wird ein Signal bei 167.3 ppm erhalten. Den Methyleneinheiten der Propylkette lassen sich die Signale bei 22.7, 24.2 und 40.4 ppm zuordnen.

Aus der Vielzahl an erhaltenen Charakterisierungsdaten geht hervor, dass es gelungen ist Verbindung **41** auf Zirkoniumdioxid zu immobilisieren. Für das erhaltene Hybridmaterial **42** wurde eine Beladung von 0.11 mmol/g erzielt. Durch IR-Untersuchungen und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie ließ sich außerdem zeigen, dass es dabei zu einer Kondensation der Phosphonsäuregruppen mit der ZrO_2 -Oberfläche kommt.

4.5.4 Einsatz des Katalysators **42** für die Suzuki-Miyaura-Kupplung

Der synthetisierte Katalysator **42** wurde für den Einsatz in der Suzuki-Miyaura-Kupplung getestet. Dabei wurden die selben Reaktionsbedingungen, wie in Abschnitt 4.3.4 für den Test des Katalysators **39** verwendet. Für die Recyclingexperimente sind die Ergebnisse in Tabelle 16 dargestellt.

Tab. 16: Suzuki-Miyaura-Kupplung mit **42** als Katalysator: Recyclingexperimente.^[a]

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + (\text{HO})_2\text{B-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{Cs}_2\text{CO}_3, \text{ 1,4-Dioxan, 80 }^\circ\text{C, 24 h}]{\textbf{42}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$$

Lauf	Ausbeute ^[b] [%]
1	> 99
2	> 99
3	91
4	82 ^[c]

[a] Reaktionsbedingungen: $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (2.3 mmol), PhBr (1.5 mmol), Cs_2CO_3 (1.8 mmol), **42** (1.0 Mol%), 9 mL 1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h.

[b] mittels GC-MS bestimmt.

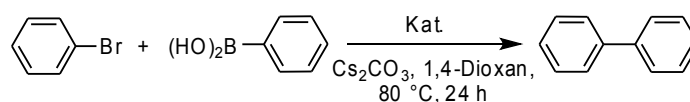
[c] nach 38 h: > 99 %.

Zwischen den einzelnen Läufen wurde der Katalysator mit Methanol und Dichlormethan gewaschen. Der Katalysator kann viermal eingesetzt werden, wobei es nur zu einem leichten Rückgang der Aktivität kommt. Erst im 4. Lauf macht sich ein deutlicher

Rückgang der Aktivität bemerkbar. Allerdings wird auch in diesem Lauf bei verlängerter Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz erreicht. Die guten Recyclingeigenschaften sind ein erster Hinweis darauf, dass der immobilisierte Komplex während der Katalyse und dem Waschen nicht nennenswert desorbiert wird.

Es wurden verschiedene Kontrollexperimente durchgeführt, um zu belegen, dass die Reaktion vom immobilisierten Komplex katalysiert wird und nicht von Verunreinigungen in anderen Komponenten des Katalysatorsystems (Tabelle 17). Dazu wurde die Reaktion ohne Katalysator **42** (Tabelle 17, Eintrag 1), mit dem reinen Trägermaterial ZrO_2 (Tabelle 17, Eintrag 2), mit dem nicht immobilisierten Komplex **41** (Tabelle 17, Eintrag 3) und mit der zur Synthese des Komplexes eingesetzten Palladiumvorstufe (Tabelle 17, Eintrag 4) durchgeführt.

Tab. 17: Kontrollexperimente für die Suzuki-Miyaura-Kupplung.^[a]



Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^[b] [%]
1	ohne Katalysator	0
2	ZrO_2	0
3	Komplex 41	79
4	$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	21

[a] Reaktionsbedingungen: $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (1.5 mmol), PhBr (1.0 mmol), Cs_2CO_3 (1.2 mmol), Kat. (1.0 Mol%), 5 mL 1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h.

[b] mittels GC-MS bestimmt.

Ohne Katalysator findet keinerlei Reaktion statt. Damit ist auszuschließen, dass Palladiumrückstände in Cs_2CO_3 eine Rolle für die beobachtete Aktivität des Katalysators spielen. Führt man die Reaktion nur mit dem reinem Trägermaterial durch wird keine Umsetzung beobachtet. Der homogene Katalysator **41** zeigt eine ähnliche Aktivität, wie **42**. Die Palladiumvorstufe ist, da die notwendigen stabilisierenden Phosphanliganden fehlen, deutlich unreaktiver.

Um zu belegen, dass die Katalyse wirklich vom heterogenen Katalysator **42** verursacht wird und nicht Palladiumspezies in Lösung dafür verantwortlich sind, wurde ein Heißfiltrationsexperiment durchgeführt. Dazu wurde die heiße Reaktionslösung vom Kataly-

sator abgetrennt, als der Umsatz der Reaktion ca. 50 % erreicht hatte. Anschließend wurden 1.2 Äquivalente Cs_2CO_3 zur Reaktionslösung zugesetzt und die Reaktion unter den normalen Reaktionsbedingungen fortgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde kein weiterer Umsatz in der Reaktionslösung beobachtet. Der Verlauf der Ausbeute-Zeit-Kurve des Heißfiltrationsexperiments ist in Abbildung 115 in blau dargestellt. Zusätzlich ist der normale Reaktionsverlauf in schwarz eingezeichnet.

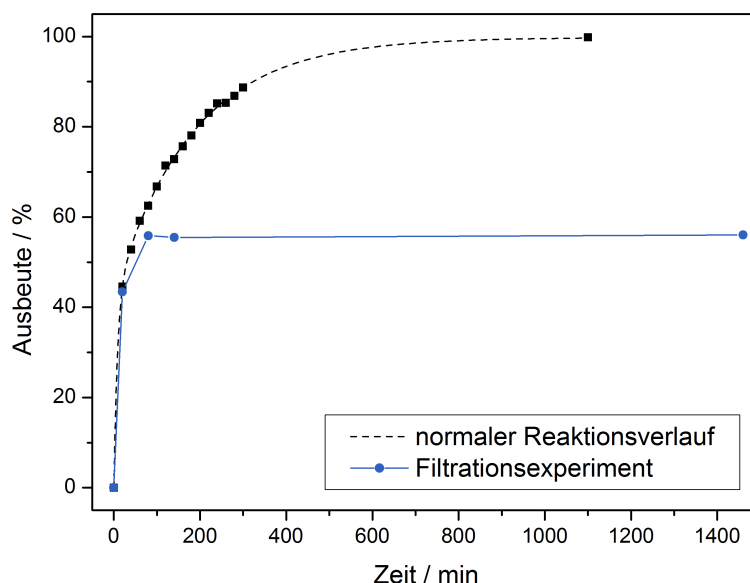


Abb. 115: Filtrationsexperiment und Reaktionsverlauf für die Suzuki-Miyaura-Kupplung von PhBr und PhB(OH)_2 mit **42** als Katalysator.

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung wurde an einer Vielzahl von Substraten getestet, um die breiten Anwendungsmöglichkeiten des Katalysators **42** zu demonstrieren (Tabelle 18). Für die verschiedenen Phenylhalogenide zeigt sich die erwartete Abstufung der Reaktivität. Iodbenzol und Brombenzol weisen die höchste Ausbeute auf (Tabelle 18, Einträge 1 und 2), wohingegen Chlorbenzol nur zu einem sehr geringen Teil umgesetzt wird (Tabelle 18, Eintrag 3). Elektronenziehende Gruppen aktivieren den Aromaten, daher weisen die Phenylderivate mit Nitril- (Tabelle 18, Eintrag 4), Nitro- (Tabelle 18, Eintrag 5) und Acylgruppen (Tabelle 18, Einträge 7 und 8) sehr gute Ausbeuten auf. Die etwas geringere Ausbeute des *ortho*-Acylderivats (Tabelle 18, Eintrag 8) erklärt sich durch sterische Effekte. Auch sterisch anspruchsvolle Edukte lassen sich mit Hilfe von **42** umsetzen. So ergeben sowohl Brommesitylen als auch Brommethylnaphthalin gute Ausbeuten (Tabelle 18, Einträge 9 und 10). Für 1,4-Dibrombenzol erhält man vollständigen Umsatz (Tabelle 18, Eintrag 11). Es wird zu 64 % Terphenyl und zu 36 % Biphenyl gebildet.

Tab. 18: Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylhalogeniden mit **42** als Katalysator.^[a]

Eintrag	Arylhalogenid	Produkt	Ausbeute ^[b] [%]
1			> 99 ^[c]
2			> 99 ^[c] (96)
3			7 ^[c]
4			> 99
5			94
6			82 (79)
7			> 99
8			88
9			75 (73)
10			83
11			98 ^[d]

[a] Reaktionsbedingungen: PhB(OH)₂ (1.5 mmol), Arylhalogenid (1.0 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol), **42** (1.0 Mol%), 5 mL 1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h.

[b] mittels GC-MS bestimmt, Ausbeuten der isolierten Produkte in Klammern.

[c] mittels GC-MS bestimmt, mit n-Decan als internem Standard.

[d] Gesamtausbeute, Selektivität: 64 % Terphenyl, 36 % Biphenyl.

Für die Wiederverwendbarkeit eines immobilisierten Katalysators ist es wichtig das Maß des Ausblutens zu bestimmen. Dazu wurde die Reaktionslösung und die entsprechenden Waschlösungen vereinigt und mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht. Die gefunden Mengen an Palladium bezogen auf den Gehalt von **42** sind in Tabelle 19 aufgelistet. Pro Lauf geht ungefähr 1 % der Menge an Palladium verloren. Dies ist ein vergleichsweise geringer Wert. In der Literatur finden sich für immobilisierte Palladiumkomplexe mit Phosphanliganden ähnliche Werte.^[86,287,288]

Tab. 19: Menge an ausgeblutetem Palladium für **42**.

Lauf	Menge an Palladium in der Reaktions- und Waschlösung bezogen auf den Gehalt von 42 [%]
1	1.0
2	0.9
3	0.9
4	0.8

Der verwendete Katalysator wurde außerdem nach dem 1. und nach dem 2. Lauf mittels Elementaranalyse untersucht. Die Zusammensetzung bleibt was den Stickstoffanteil anbelangt nahezu konstant. Lediglich der Kohlenstoffanteil verändert sich geringfügig. Dies kann mit Lösungsmittelresten, die nach der Immobilisierung auf der Oberfläche verblieben sind und während der Katalyse ausgewaschen wurden, erklärt werden. Aus dem konstanten Stickstoffanteil, kann geschlossen werden, dass die Beladung nahezu konstant bleibt und es nicht zu einer nennenswerten Desorption des Komplexes kommt. Zusätzlich wurden IR-Spektren des Katalysators nach dem 1. und nach dem 2. Lauf aufgenommen (Abbildung 116).

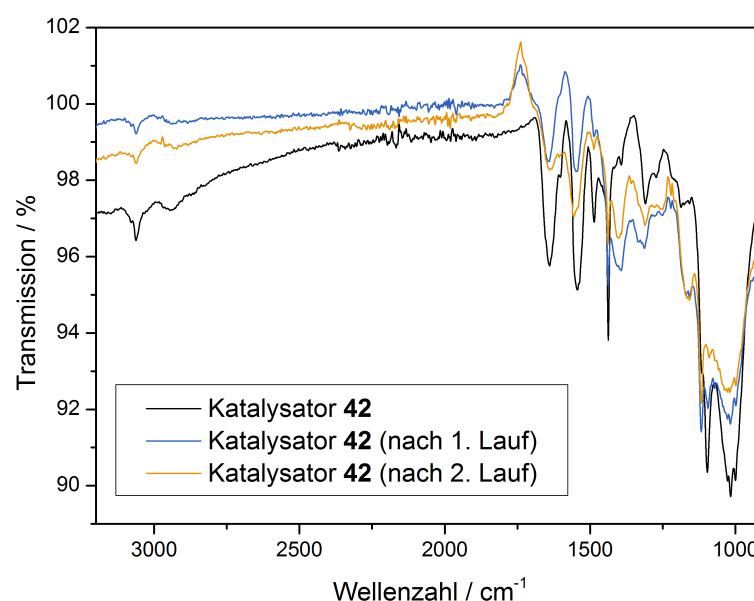


Abb. 116: IR-Spektren von **42**, **42** (nach 1. Lauf) und **42** (nach 2. Lauf).

Hier ist sehr gut erkennbar, dass die charakteristischen Peaks auch nach dem 2. Lauf erhalten bleiben. Dies bestätigt das vorherige Ergebnis aus der Elementaranalyse.

Das ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von **42** nach dem 1. Lauf zeigt, dass es zu einer Änderung im immobilisierten Molekül gekommen ist (Abbildung 117). Statt eines sehr breiten Peaks bei 22.34 ppm, erhält man nun ein breites Signal mit zwei Hauptpeaks bei 30.69 und 21.09 ppm. Dafür kommen mehrere Erklärungsansätze in Frage. Zum einen könnte es zu einer Veränderung in der an der Oberfläche gebundenen Phosphonsäuregruppe gekommen sein. So könnte sich während des Waschens, aufgrund der Base und des protischen Lösungsmittels, eine Änderung in der Anbindung ergeben haben. Zum anderen könnte es zu einer Oxidation der Triphenylphosphanliganden gekommen sein. Dies ist die wesentlich wahrscheinlichere Möglichkeit, da von Lei Wang in ihrer Dissertation bereits ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde.^[98] Die Zersetzung von PdCl₂L₂-Komplexen unter basischen wässrigen Bedingungen ist zudem gut in der Literatur dokumentiert.^[417] Was die genaue Ursache für diese Änderung im ³¹P-MAS-NMR-Spektrum ist, lässt sich mit den hier vorliegenden Daten und ohne weitere Untersuchungen jedoch nicht abschließend klären. Neben dem breiten Signal ist bei -5.00 ppm auch noch nach dem 1. Lauf ein geringer Anteil freier nicht oxidierten Ligand sichtbar.

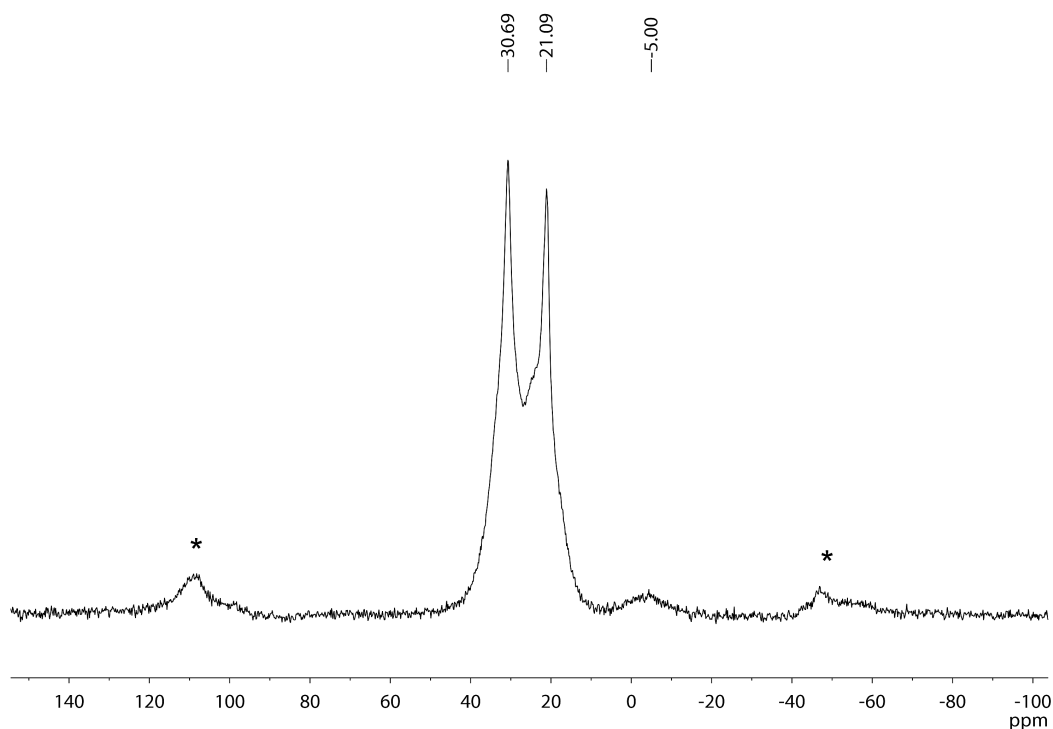


Abb. 117: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **42** (nach 1. Lauf).

Ähnlich wie der zuvor auf Titandioxid immobilisierte Komplex, tritt auch bei **42** mit der Zeit eine Verfärbung ein (Abbildung 118). Nach dem 1. Lauf ist bereits eine deutliche Graufärbung des vorher gelben Materials zu beobachten.



Abb. 118: ZrO_2 , **42** (mitte) und **42** (nach 1. Lauf) (rechts).

Eine mögliche Ursache hierfür wäre die Bildung von Palladiumnanopartikeln. Auf den angefertigten TEM-Aufnahmen (119) sind allerdings keine Palladiumnanopartikel sichtbar. Hierbei ist anzumerken, dass die Aussagekraft der Aufnahmen, aufgrund der geringen Qualität, nicht zu hoch bewertet werden darf. Das schlechte Kontrastverhältnis macht eine Identifizierung von angelagerten Partikeln sehr schwierig. Zudem muss das

Auflösungsvermögen der TEM-Aufnahmen in Betracht gezogen worden. Extrem kleine Nanopartikel ($< 1\text{ nm}$) lassen sich nur schwer identifizieren.

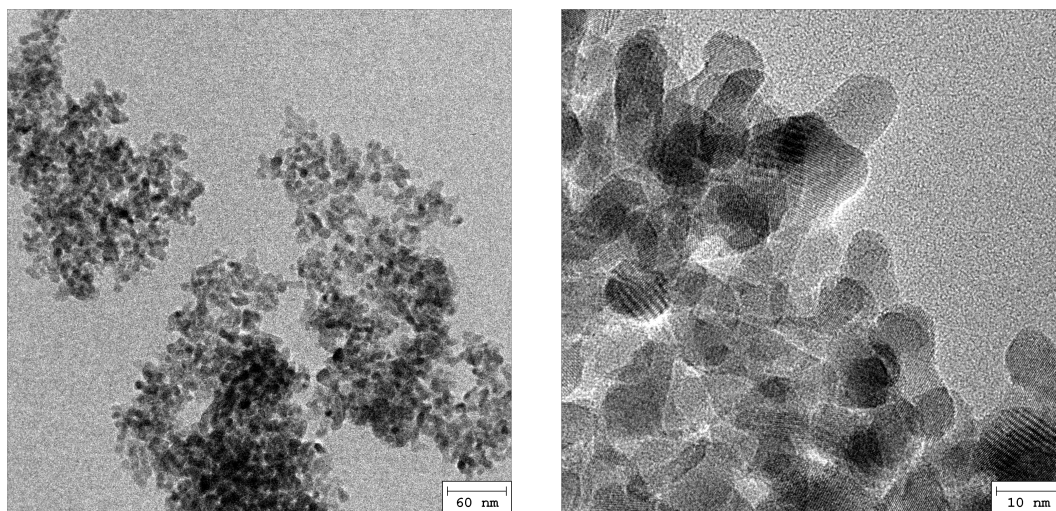


Abb. 119: TEM-Aufnahmen von **42** (nach 1. Lauf).

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, konnte, durch Wechseln des Trägermaterials und Verwenden einer Phosphonsäure anstatt eines Phosphonsäureesters, ein Katalysator synthetisiert werden, der viermal für die Suzuki-Miyaura-Kupplung eingesetzt werden kann, ohne dass es zu einem starken Rückgang der Aktivität kommt. Das Hybridmaterial **42** katalysiert die Umsetzung einer Vielzahl an Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure und weist nur eine geringe Neigung zum Ausbluten auf.

4.6 Superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel als Trägermaterial

4.6.1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Immobilisierung von organischen Molekülen auf magnetisch abtrennbaren Materialien große Aufmerksamkeit erfahren.^[224,429,430] Für die Immobilisierung werden meist Kern-Schale-Strukturen als Trägermaterialien eingesetzt. Dabei wird ein magnetischer Eisenoxidkern von einer Schale aus Kieselgel umhüllt. Dadurch wird die Aggregation der Nanopartikel verhindert und die Anbindung von organischen Molekülen über Trialkoxysilanankergruppen ermöglicht. Das Aufbringen der Kieselgelschicht bedeutet allerdings zusätzlichen präparativen Aufwand und ist oft schwierig.^[431] Zudem nimmt durch die Beschichtung die Magnetisierung der so erhaltenen Materialien stark ab, da nun nur der vergleichsweise kleine Kern des Hybridmaterials magnetisch ist.^[432,433]

Als magnetisches Trägermaterial wurde Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ausgewählt. Dieses Material ist relativ einfach zu synthetisieren, kostengünstig, chemisch relativ stabil und weist eine hohe Magnetisierbarkeit auf. Die Defektspinell-Kristallstruktur des Materials ist in Abbildung 120 dargestellt (Quelle für die Kristallstrukturdaten: Pecharroman^[434]).

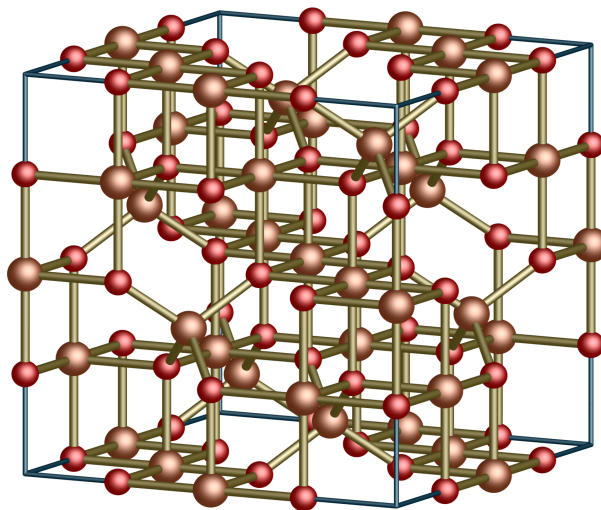


Abb. 120: Kristallstruktur von Maghemit.^[434]

Eine breite Anwendung hat das Material als magnetisches Pigment in Magnetbändern gefunden.^[435] Da Maghemit zudem ungiftig und biokompatibel ist, kommt es neuerdings vermehrt in der Biomedizin zum Einsatz.^[436]

In der Arbeitsgruppe Thiel gab es bereits umfangreiche Erfahrungen mit der Verwendung von Maghemit als magnetisches Trägermaterial.^[288,437] Bisher wurden meist mit Kieselgel beschichtete Eisenoxidnanopartikel für die Anbindung von Komplexen eingesetzt. Die so erhaltenen Hybridmaterialien wurden erfolgreich für die Suzuki-Miyaura-Kupplung und Epoxidierungsreaktionen eingesetzt.^[288,437]

Bei der Verwendung von Phosphonsäuren als Ankergruppen kann eine Anbindung direkt auf dem Metalloxid verwirklicht werden. Dadurch entfällt der Schritt des Beschichtens der Nanopartikel. Da nun die vergleichsweise voluminöse Kieselgelschicht wegfällt, weisen die so erhaltenen Hybridmaterialien eine wesentlich stärkere Magnetisierbarkeit auf, als dies bei mit Kieselgel beschichteten Eisenoxidnanopartikeln der Fall ist. Die Phosphonsäure-modifizierten organischen Moleküle stabilisieren die Nanopartikel und verhindern die Aggregation.^[438]

Bisher gibt es in der Literatur nur sehr wenige Beispiele, in denen katalytisch aktive organische Moleküle direkt auf Eisenoxidnanopartikeln immobilisiert wurden.^[439–441] Die Gruppe um Lin immobilisierte einen BINAP-Komplex auf Fe_3O_4 -Nanopartikeln (Abbildung 121, links) und setzte ihn erfolgreich für die asymmetrische Hydrierung von aromatischen Ketonen ein.^[439]

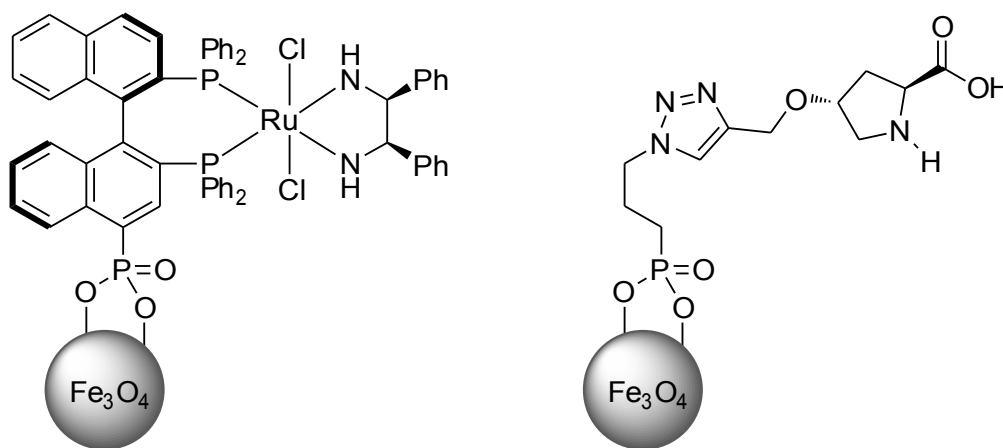


Abb. 121: Beispiele aus der Literatur für direkt auf Eisenoxidnanopartikeln immobilisierte Verbindungen.^[439,440]

Von Alper *et al.* wurde der in Abbildung 121 rechts dargestellte, immobilisierte Ligand mit CuI als Katalysator für Aminierung von Aromaten verwendet.^[440] Tucker-Schwartz

und Garrell immobilisierten TEMPO-Moleküle auf Fe_3O_4 -Nanopartikeln und setzten diese für die selektive Oxidation von Alkoholen ein.^[441]

4.6.2 Synthese des Katalysators **45**

Um den Rhodiumkomplex zu synthetisieren, wurde die selbe Methode wie für den Palladiumkomplex **41** angewandt. Das heißt, der Ligand wurde in Dichlormethan suspendiert und nach Zugabe der Rhodiumvorstufe wurde gerade so viel Methanol zugesetzt, bis sich der Ligand gelöst hatte und eine klare gelbe Lösung vorlag. Als Rhodiumvorstufe wurde Bis[(dicarbonyl)- μ -chloridorhodium(I)] verwendet. Durch Umsetzen dieser Verbindung mit vier Äquivalenten an 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure (**40**) wurde der Rhodiumkomplex **43** erhalten (Abbildung 122). Der Komplex zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur und sollte daher kühl gelagert werden.

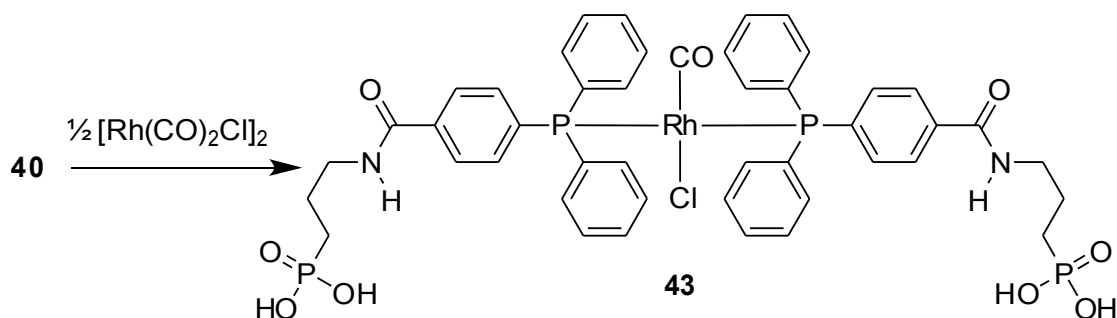


Abb. 122: Synthese des Rhodiumkomplexes **43**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **43** aufgenommen in einer Mischung aus CDCl_3 und CD_3OD , ist in Abbildung 63 gezeigt. Aufgrund der polaren Phosphonsäuregruppen sind noch Reste an Dichlormethan und Diethylether zu sehen, die zur Aufreinigung des Komplexes verwendet wurden. Durch die Komplexbildung kommt es zu einer Aufspaltung der aromatischen Protonen, die nun als drei Multipletts erscheinen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint die Phosphonsäure bei 30.48 ppm. Dieser Peak ist überlagert durch das Signal der Triphenylphosphanfunktion. Aufgrund der Kopplung zum zentralen Rhodiumatom kommt es zu einer Aufspaltung dieses Signals. Man erhält ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 127.0 Hz. Dieser Wert ist typisch für die Kopplungskonstante eines Rhodiumkomplexes mit zwei Triphenylphosphanliganden, der in *trans*-Position mit einem Chlorido- und einem Carbonylliganden substituiert ist.^[442,443] Bei

diesen Rhodiumkomplexen bildet sich im Allgemeinen immer nur die *trans*-Konfiguration aus, die *cis*-Konfiguration wird nur mit Chelatliganden erhalten.^[444]

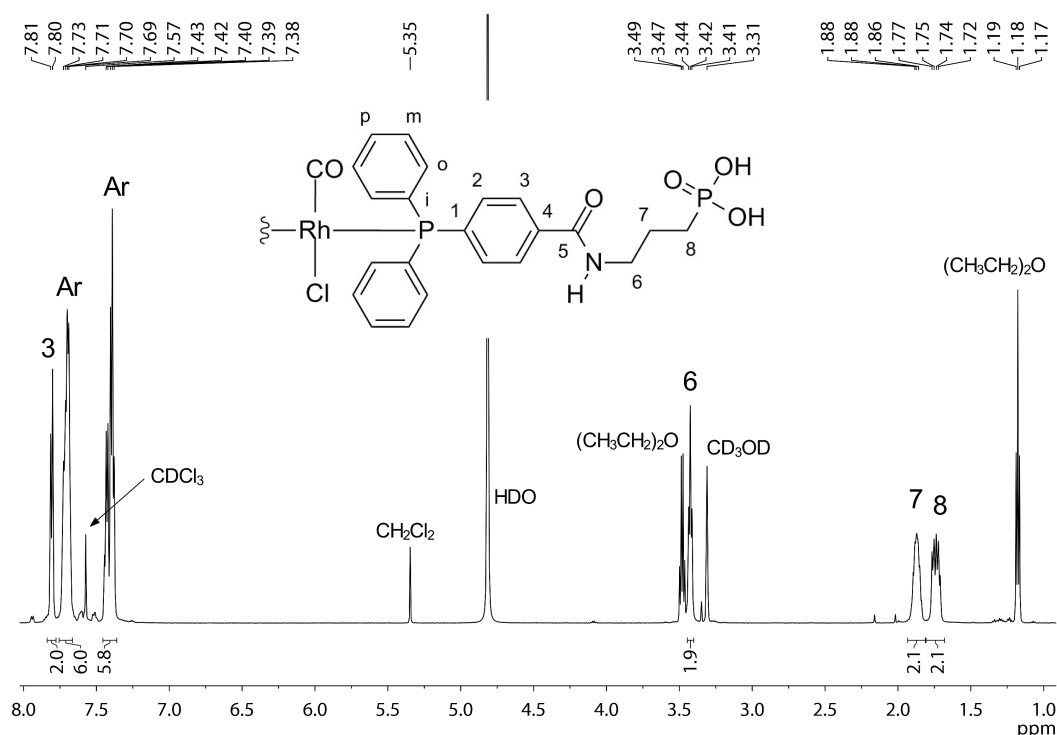
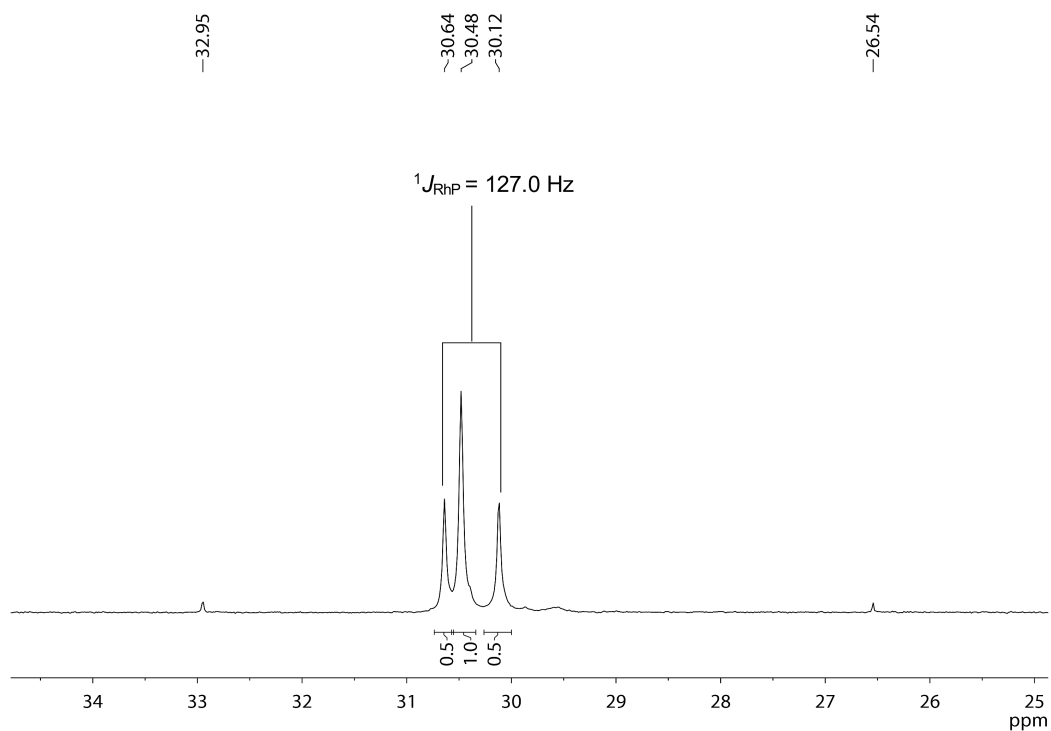
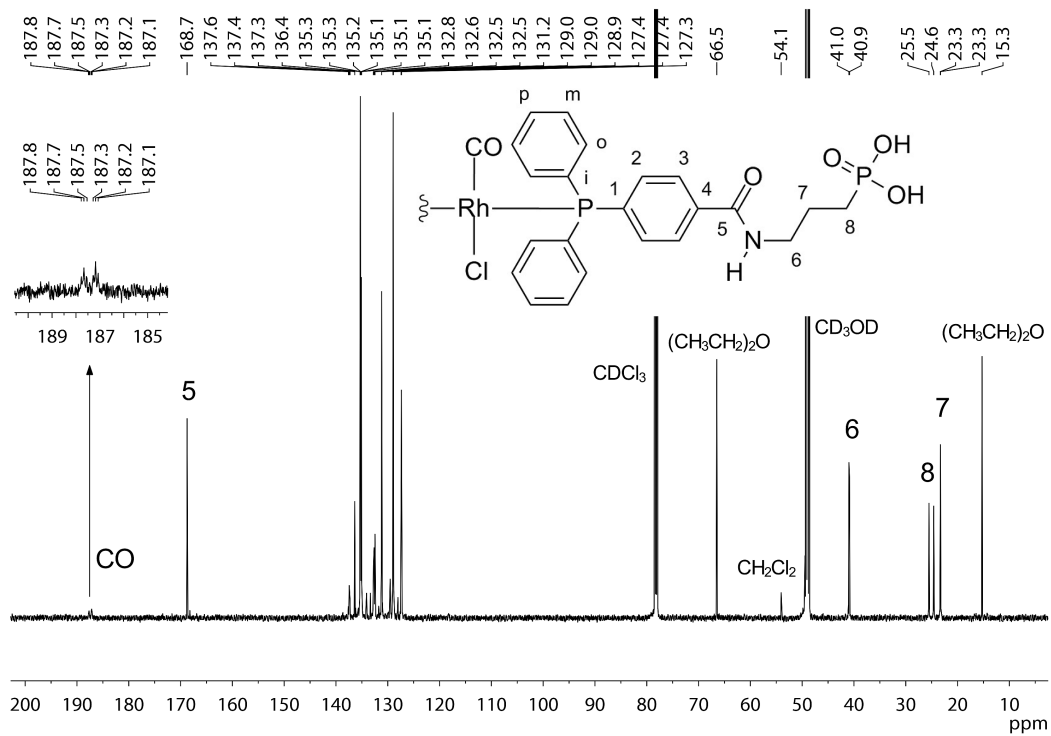


Abb. 123: ^1H -NMR-Spektrum von 43.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 125) der Verbindung konnte das Signal für den Carbonylliganden bei 187.4 ppm detektiert werden. Aufgrund der Kopplung des Carbonylkohlenstoffatoms mit dem Rhodiumatom und mit den beiden Phosphor- atomen erhält man ein dublettiertes Triplet als Signal ($^1J_{\text{RhC}} = 73.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 16.8 \text{ Hz}$).

Die benötigten Eisenoxidnanopartikel (44) wurden nach einer Vorschrift von Sankaranarayanapillai Shylesh aus Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid synthetisiert.^[437] Da die Nanopartikel beim Trocknen agglomerieren, wurden diese als Methanolsuspension aufbewahrt und diese Suspension direkt zum Trägern des Komplexes eingesetzt.

Abb. 124: ^{31}P -NMR-Spektrum von **43**.Abb. 125: ^{13}C -NMR-Spektrum von **43**.

Für die Immobilisierung wurde der Rhodiumkomplex **43** zusammen mit den Eisenoxidnanopartikeln in einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Methanol für 24 h gerührt. Währenddessen wurde die Reaktionslösung fünfmal für 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die Reaktionslösung abdekantiert, das Hybridmaterial mit Dichlormethan und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden 0.8 g des Hybridmaterials **45** erhalten (Abbildung 126).

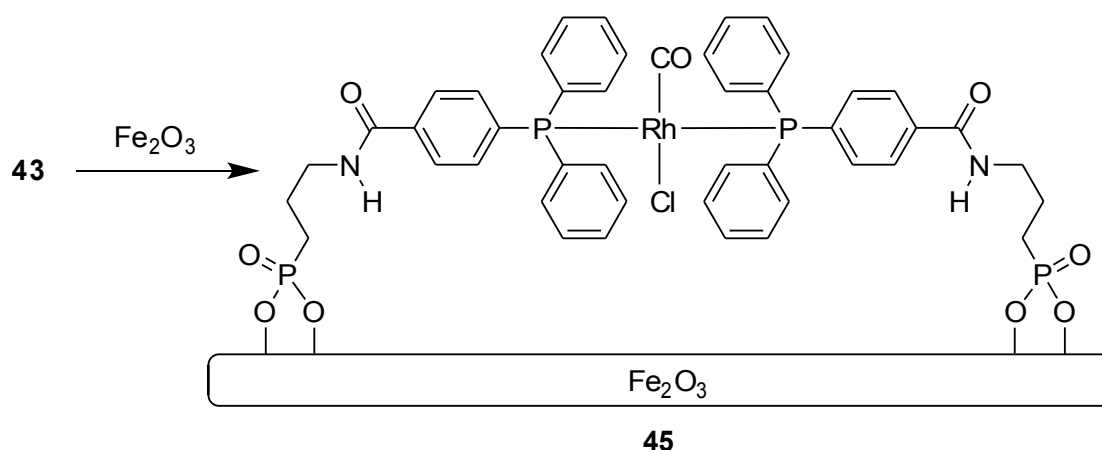


Abb. 126: Synthese des Katalysators **45**.

Das Material wurde nicht unter Schutzgas aufbewahrt, da sich bei den Untersuchungen von Lei Wang gezeigt hatte, dass sich eine Alterung an der Luft positiv auf die Reaktivität des Katalysators auswirkt.^[306]

4.6.3 Charakterisierung des Katalysators **45**

Das Hybridmaterial **45** wurde durch verschiedene Charakterisierungsmethoden analysiert. Die magnetischen Eigenschaften der nach dem zuvor erwähnten Verfahren hergestellten Eisenoxidnanopartikel waren bereits von Sankaranarayanapillai Shylesh untersucht worden. Deshalb wurde auf eine erneute Untersuchung der magnetischen Eigenschaften verzichtet.^[437]

Da die Nanopartikel ohne die stabilisierenden Phosphonsäuremoleküle agglomerieren, wurde die BET-Oberfläche des reinen Trägermaterials nicht bestimmt. Die Beladung B_s bezieht sich hier also nicht auf die Oberfläche des unmodifizierten Trägermaterials, sondern auf die Oberfläche des Hybridmaterials. Das synthetisierte Material weist eine BET-Oberfläche von $88 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Beladung von 0.15 mmol/g auf (Tabelle 20).

Tab. 20: Charakterisierungsdaten von 45.

Material	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	Elementare Zusammensetzung [%]			B [mmol g ⁻¹]	B_s [nm ⁻²]
		C	H	N		
45	88	7.19	0.88	0.43	0.15	1.35

Damit ist die Beladung höher als bei den entsprechenden TiO₂- oder ZrO₂-Hybridmaterialien. Da 45 die kleinste Oberfläche von allen synthetisierten Hybridmaterialien aufweist, errechnet sich eine vergleichsweise hohe Beladung von 1.35 Komplexmolekülen pro nm². Eine Abschätzung der Größe des Komplexes bei einer entgegengesetzten Ausrichtung der Linker ergibt einen Abstand von 25 Å zwischen den Phosphonsäuregruppen. Bei einer parallelen Ausrichtung, wie sie für die Anbindung an die Oberfläche angenommen wird, würde der Abstand 11 Å betragen. Daraus ergibt sich, dass ein Komplexmolekül eine Fläche von mindestens einem Quadratnanometer beansprucht. Für den relativ hohen Wert von 1.35 Komplexmolekülen pro nm² gibt es mehrere Erklärungsansätze. Zum einen ist die Bestimmung der Oberfläche relativ ungenau, so dass möglicherweise ein zu kleiner Wert für die Oberfläche ermittelt wurde. Zum anderen könnte es teilweise zu einer Ausbildung einer Doppelschicht an Komplexmolekülen gekommen sein.

Das Material weist eine Typ IV Isotherme nach IUPAC mit einer leichten Hysterese, die durch Kapillarkondensation in den Zwischenräumen der Nanopartikel zustande kommt, auf (Abbildung 127).^[366]

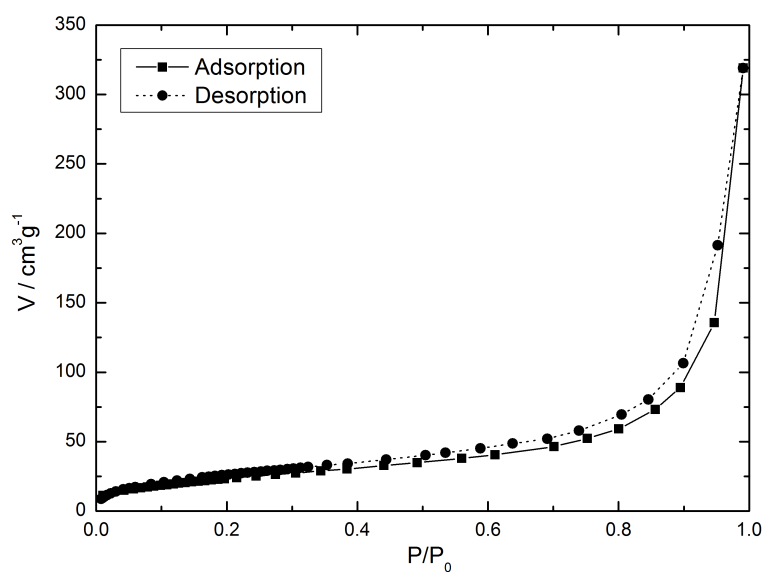


Abb. 127: Stickstoffsorptionsisothermen von 42.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **45** in Abbildung 128 zeigt die charakteristischen Reflexe für Maghemit: 29.5° (220), 35.0° (311), 42.8° (400), 56.8° (511) und 62.4° (440).^[445]

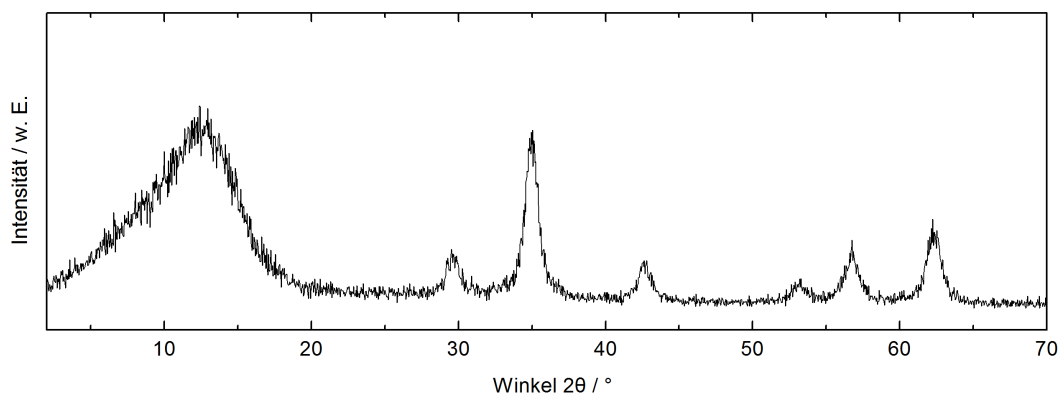


Abb. 128: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **45**.

In den TEM-Aufnahmen sind die einzelnen Eisenoxidnanopartikel gut zu erkennen. Die Größe der Partikel beträgt ungefähr 10 nm (Abbildung 129).

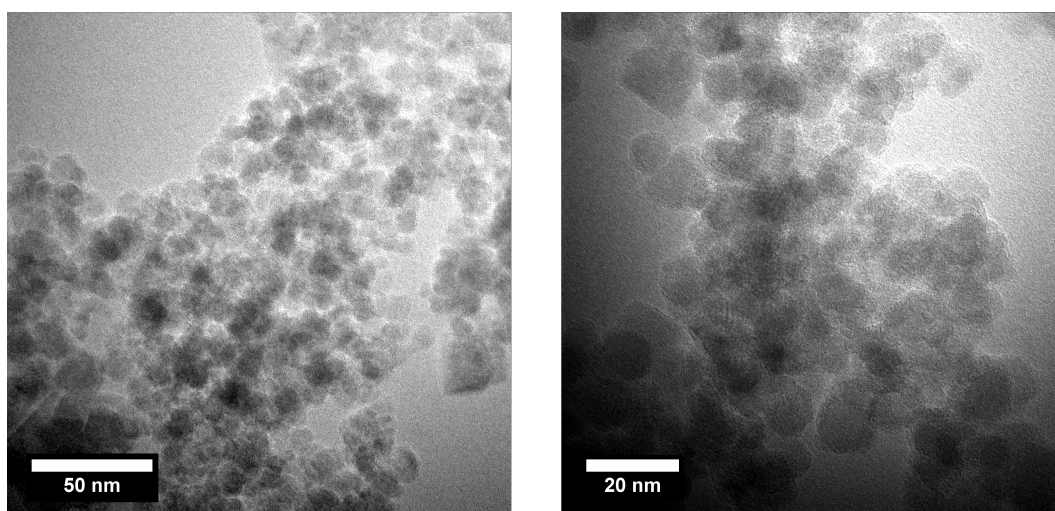


Abb. 129: TEM-Aufnahmen von **45**.

Sowohl die XRD-Messungen als auch die TEM-Aufnahmen bestätigen, dass die Synthese der Nanopartikel erfolgreich war und diese die erwarteten strukturellen Eigenschaften aufweisen. Die erhaltenen Daten stimmen sehr gut mit den Daten, der von Sankaranarayanapillai Shylesh synthetisierten Nanopartikeln überein, so dass angenommen werden kann, dass die magnetischen Eigenschaften ebenfalls überein stimmen. Laut Literatur kommt es durch die Immobilisierung von Molekülen nur zu einer

geringen Änderung der Magnetisierbarkeit.^[446,447] In Abbildung 130 ist der Katalysator 45 abgebildet. Das Hybridmaterial liegt als braunes Pulver vor.



Abb. 130: Katalysator 45.

Suspendiert man den Katalysator in Isopropanol, erhält man eine schwarze Suspension (Abbildung 131, links). Der Katalysator 45 zeigt den erwarteten Superparamagnetismus und lässt sich durch den Einfluss eines Magneten rasch vom Lösungsmittel abtrennen (Abbildung 131 mitte und rechts).



Abb. 131: In Isopropanol suspendierter Katalysator 45 (links); magnetische Abtrennung nach 30 Sekunden (mitte) und nach 60 Sekunden (rechts).

Die Anbindung des Komplexes lässt sich aufgrund des Paramagnetismus des Trägermaterials nicht über Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie belegen. In der thermogravimetrischen Analyse des Materials sind jedoch deutlich zwei Massenabnahmen zu erkennen (Abbildung 132). Unterhalb von 100 °C kommt es zu einem Verlust von physisorbierten Wassermolekülen. Ab 200 °C beginnt die Zersetzung und Desorption des Komplexes. Insgesamt ist ein Massenverlust von 13 % erkennbar, wovon 2 % auf physisorbiertes Wasser entfallen. Dies bestätigt das Ergebnis der Elementaranalyse, dass eine vergleichsweise hohe Beladung erzielt wurde.

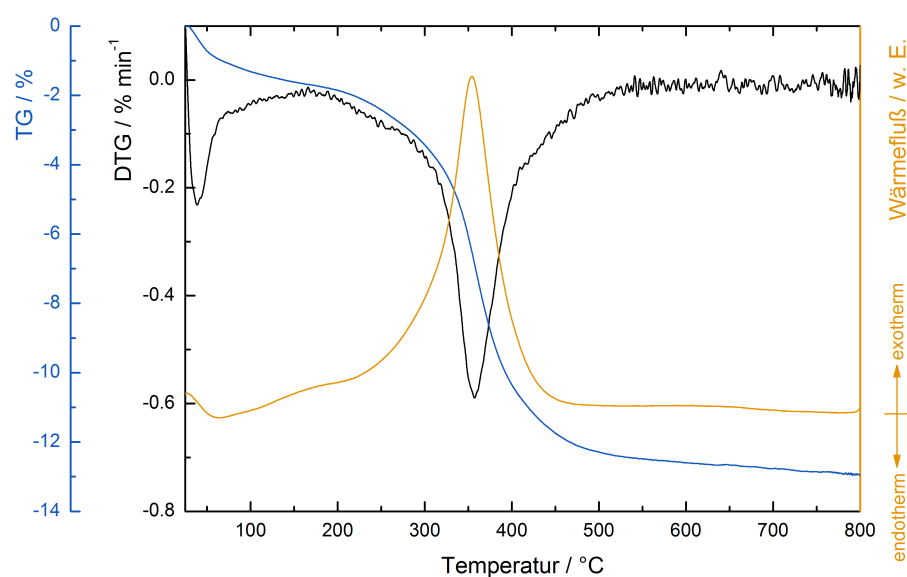


Abb. 132: Thermogravimetrische Analyse von **45**.

Das physisorbierte Wasser ist auch im IR-Spektrum des Hybridmaterials **45** (Abbildung 133) an der breiten Bande zwischen 3500 und 3100 cm^{-1} erkennbar.

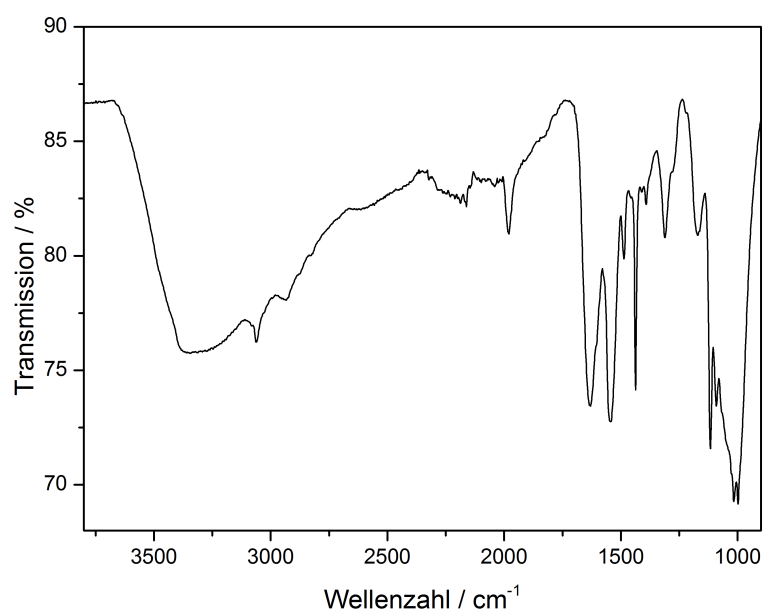


Abb. 133: IR-Spektrum von **45**.

Bei 2935 cm^{-1} wird die (C–H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen und bei 3062 cm^{-1} die Aryl-H-Valenzschwingung beobachtet.^[374] Der an Rhodium koordinierte Carbonylligand verursacht die Bande bei 1980 cm^{-1} .^[306] Die Banden bei 1632 (Amid I) und 1545 cm^{-1} (Amid II) stammen von der Amidgruppe. Bei 1437 cm^{-1} ist die Aryl-P-Schwingung

und die (C–H)-Deformationsschwingung der CH₂-Einheiten der Propylkette erkennbar.^[374]

In Abbildung 134 ist der für die Anbindung der Phosphonsäure relevante Bereich nochmal vergrößert dargestellt. Das Spektrum der entsprechenden nicht adsorbierten Verbindung **43** ist in blau dargestellt. Um die Spektren besser vergleichen zu können, wurde das Spektrum des Komplexes auf 40 % der Intensität skaliert. Das Verschwinden der (P–OH)-Streckschwingung bei 933 cm⁻¹ belegt die Anbindung des Komplexes an das Trägermaterial.^[267,427] Ein weiterer Hinweis auf die Anbindung ist die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen und eine starke Verbreiterung der (PO₃)-Streckschwingung bei 982 cm⁻¹.^[267,427,440]

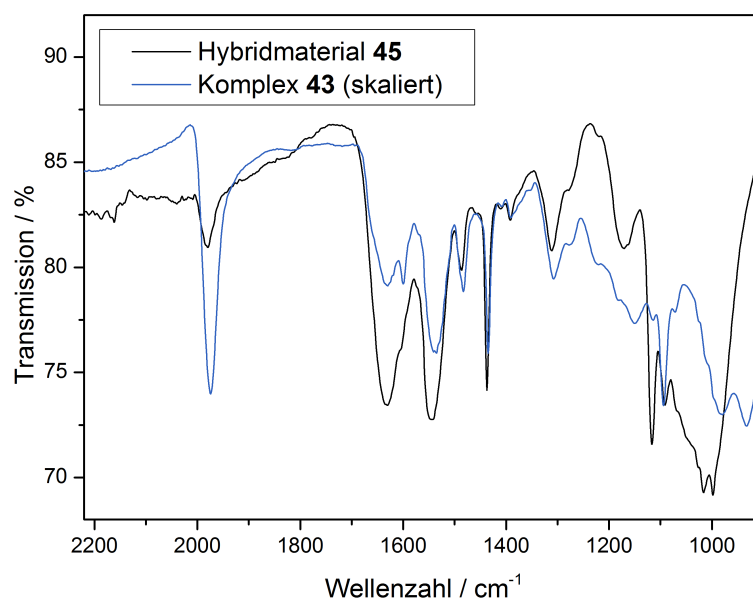


Abb. 134: Ausschnitt aus den IR-Spektren von **45** und **43**.

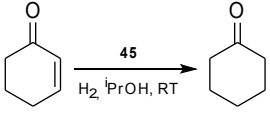
Die erhaltenen Daten belegen, dass die Funktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel mit Verbindung **43** erfolgreich war. Es wurde eine relativ hohe Beladung von 0.15 mmol/g für das Hybridmaterial **45** erzielt.

4.6.4 Einsatz des Katalysators **45** für die Hydrierung von Alkenen

Für den Einsatz des Katalysators **45** zur Hydrierung von Alkenen wurde Cyclohexenon als Substrat ausgewählt. Die Hydrierung wurde mittels eines Ballons durchgeführt, der 10^5 Pa Wasserstoffdruck gewährleistete. Als Lösungsmittel wurde Isopropanol verwendet. Der Katalysator wurde vor dem Einsatz eine Woche an der Luft gelagert, da sich in der Vergangenheit gezeigt hatte, dass sich dies positiv auf die Reaktivität auswirkt.^[306] Für die Hydrierung von 1.0 mmol Cyclohexenon wurde eine Katalysatormenge von 1.0 Mol% verwendet.

Der Katalysator **45** weist eine gute Reaktivität auf. Er ist in der Lage, innerhalb von 3 h einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Bei der Hydrierung von Cyclohexenon zu Cyclohexanon kommt es zu keinerlei Bildung von Nebenprodukten. Die Ergebnisse der Recyclingexperimente sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tab. 21: Hydrierung von Cyclohexenon mit **45** als Katalysator: Recyclingexperimente.^[a]



Lauf	Zeit bis zum vollständigen Umsatz [min]
1	180
2	180
3	160
4	150
5	150
6	120
7	45
8	20
9	15
10	15

[a] Reaktionsbedingungen:

Cyclohexenon (1.0 mmol), 10^5 Pa H_2 ,
45 (1.0 Mol%), 10 mL 2-Propanol, RT,
 Reaktionskontrolle mittels GC-MS.

Zwischen den einzelnen Läufen wurde der Katalysator mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Katalysator **45** wies eine sehr gute Wiederverwendbarkeit auf. Selbst nach 10 Läufen zeigte der Katalysator keinerlei Anzeichen für einen Verlust der Reaktivität. Im Gegenteil: Der Katalysator wurde immer reaktiver, je öfter er eingesetzt wurde. Wurde im 1. Lauf noch 3 h benötigt, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, genügten im 10. Lauf nur noch 15 min. Für dieses Verhalten bieten sich verschiedene Erklärungsansätze an.

Zum einen kommt es durch den Einsatz als Katalysator zu einem Verlust des Carbonylliganden, wie aus den IR-Spektren ersichtlich ist (Abbildung 135).

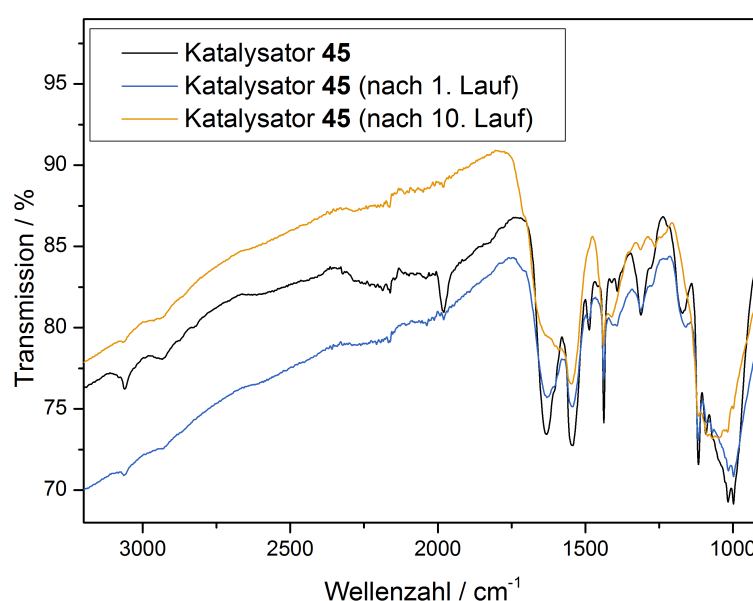


Abb. 135: IR-Spektren von **45**, **45** (nach 1. Lauf) und **45** (nach 10. Lauf).

Durch das Altern an Luft verringert sich die Intensität der Carbonylbande bei 1774 cm⁻¹ nur geringfügig. Selbst nach 10 Monaten ist die Bande noch deutlich sichtbar. Nach dem 1. Lauf ist die Bande nahezu komplett verschwunden. Dies belegt, dass es während der Katalyse zu einem Verlust des Carbonylliganden kommt. Gao und Angelici konnten zeigen, dass der Carbonylligand durch Wasser ersetzt werden kann.^[448] Analog dazu könnte hier der Ligand durch das Lösungsmittel Isopropanol ersetzt worden sein. Da für den Mechanismus der Hydrierung ein ähnlicher Zyklus wie für den Wilkinson-Katalysator angenommen wird, könnte sich ein Verlust des Carbonylliganden positiv auf die Reaktivität auswirken. Da die Bande nach dem 1. Lauf schon nicht mehr detektiert werden kann, genügt dieser Erklärungsansatz jedoch nicht, um die starke Aktivitätssteigerung nach dem 1. Lauf zu erklären. Weitere Erklärungsansätze um die Aktivitäts-

steigerung zu erklären wären die Bildung von Rhodiumnanopartikeln oder strukturelle Änderungen am Trägermaterial.

Des Weiteren lässt sich mittels der IR-Spektren belegen, dass es zu keiner nennenswerten Desorption der immobilisierten Verbindung kommt. Selbst nach dem 10. Lauf sind die charakteristischen Banden noch vorhanden. Durch Veränderungen am Trägermaterial kommt es zu einer Verbreiterung der Banden. Dies liegt darin begründet, dass die Umgebung des immobilisierten organischen Moleküls indifferenter wird.

Wie bereits erwähnt, könnte der starke Anstieg der Reaktivität auch durch die Bildung von Rhodiumnanopartikeln verursacht worden sein. Von diesen ist bekannt, dass sie Hydrierungen sehr gut katalysieren.^[449,450] Um die Bildung von Rhodiumnanopartikeln zu überprüfen, wurden TEM-Aufnahmen des benutzten Katalysators angefertigt (Abbildung 136).

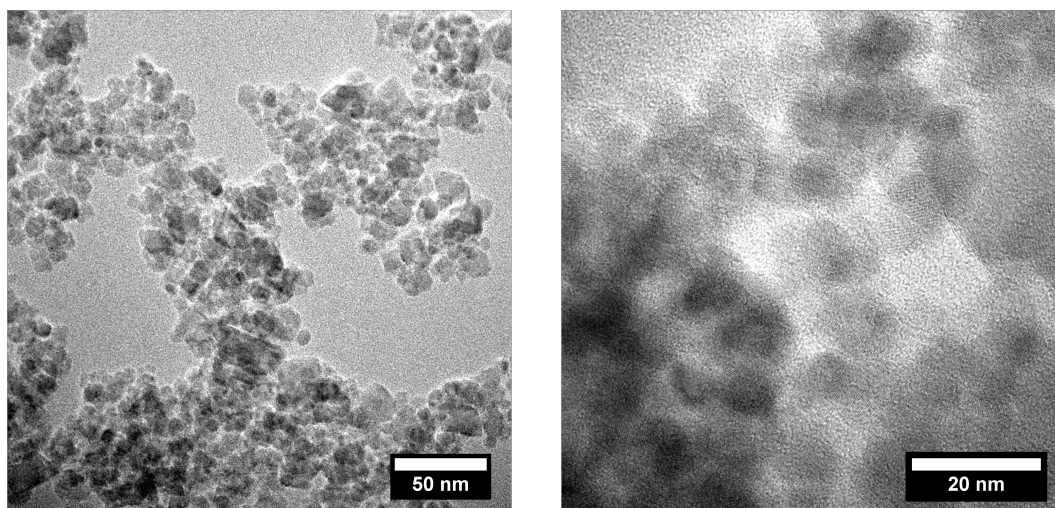


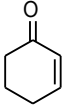
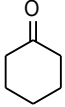
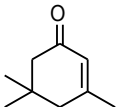
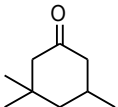


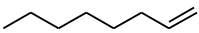
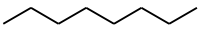
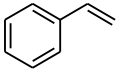
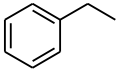
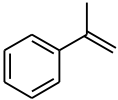
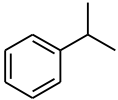
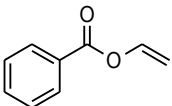
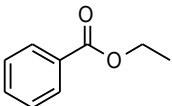
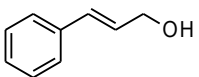
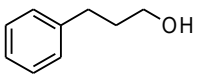
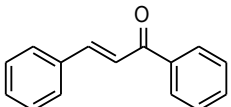
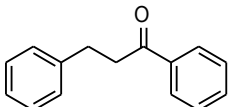
Abb. 136: TEM-Aufnahmen von **45** (nach 1. Lauf).

Auch hier erschwert die Qualität der Aufnahmen die Identifizierung von Nanopartikeln. Dieses Problem trat bereits bei den TEM-Aufnahmen von **42** auf. Soweit die Bilder eine Analyse zuließen, konnten keine Rhodiumnanopartikel identifiziert werden.

Um die Anwendungsbreite des Katalysators **45** zu demonstrieren, wurden verschiedene Alkene als Substrate getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 dargestellt. Der Katalysator zeigt eine sehr gute Reaktivität und Selektivität für eine Reihe von Alkenen. Sowohl endständige als auch interne Doppelbindungen werden hydriert. Dabei kommt es zu keiner Nebenproduktbildung, Carbonylfunktionen werden nicht angegriffen. Auch sterisch anspruchsvolle Verbindungen werden vollständig umgesetzt (Tabelle 22, Ein-

träge 2 und 6). Styrenderivate, die in 2-Position substituiert sind, weisen nur eine sehr geringe Reaktivität auf (Tabelle 22, Einträge 8 und 9).

Tab. 22: Hydrierung von Alkenen mit **45** als Katalysator.^[a]

Eintrag	Alken	Produkt	Ausbeute ^[b] [%]
1			> 99
2			> 99
3			> 99
4			> 99
5			> 99
6			> 99
7			3
8			1
9			17

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (0.5 mmol), 10^5 Pa H_2 , **45** (1.0 Mol%), 3 mL 2-Propanol, 40 °C, 20 h.

[b] mittels GC-MS bestimmt.

Um zu belegen, dass die Katalyse wirklich vom heterogenen Katalysator **45** verursacht wird und nicht Rhodiumspezies in Lösung dafür verantwortlich sind, wurde ein Filtrationsexperiment durchgeführt. Dabei wurde die Lösung vom Katalysator abgetrennt, als

der Umsatz ca. 20 % erreicht hatte. Anschließend wurde die Reaktionslösung erneut unter eine Wasserstoffatmosphäre gesetzt und weiter gerührt. Der Verlauf der Ausbeute-Zeit-Kurve des Filtrationsexperiments ist in Abbildung 137 in blau dargestellt. Zusätzlich ist der normale Reaktionsverlauf in schwarz eingezeichnet.

Nach der Abtrennung kommt es zunächst zu keinem weiteren Umsatz, nach 20 h ist allerdings ein weiterer Anstieg der Ausbeute von ca. 25 % festzustellen. Dies zeigt, dass die Reaktion durch die Abtrennung des Katalysators enorm verlangsamt wird. Dass auch danach eine Umsetzung stattgefunden hat, könnte darauf hindeuten, dass zu einem geringen Teil auch Spezies in Lösung für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Eine andere Erklärung wäre, dass die magnetische Abtrennung des Katalysators gefolgt von einer Filtration der Reaktionslösung nicht vollständig funktioniert hat und Nanopartikel durch den Filter gelangt sind, die für den weiteren Umsatz verantwortlich sind.

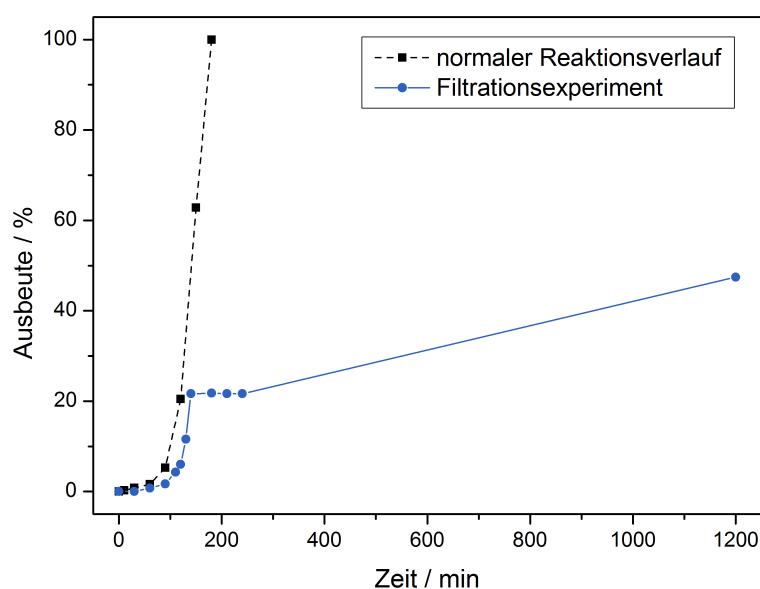


Abb. 137: Filtrationsexperiment und Reaktionsverlauf für die Hydrierung von Cyclohexenon mit **45**.

Die erhaltenen kinetischen Daten lassen den Schluss zu, dass der Katalysator erst eine Aktivierungsphase durchläuft, bevor die Katalyse einsetzt. Dies lässt sich an der Induktionsperiode und dem sigmoidalen Kurvenverlauf der Ausbeute-Zeit-Kurve in Abbildung 137 erkennen. Als mögliche Aktivierungsprozesse kommen die bereits vorher diskutierten Ursachen in Betracht: Verlust des Carbonylliganden, Bildung von Rhodiumnanopartikeln oder strukturelle Änderungen am Trägermaterial.

Dass die Katalyse nicht nennenswert von Rhodiumspezies in Lösung katalysiert werden kann, zeigte sich auch bei der Bestimmung der Menge an ausgeblutetem Rho-

dium. In den mittels AAS untersuchten Reaktions- und Waschlösungen aus dem 1.–3. und dem 10. Lauf wurde bis zu der Bestimmungsgrenze von 0.01 mg/L kein Rhodium nachgewiesen. Dies bedeutet, dass pro Lauf maximal nur 0.016 % der im Katalysator vorhandenen Menge an Rhodium verloren gehen kann, da eine höhere Menge über der Nachweisgrenze liegen müsste. Der verwendete Katalysator wurde nach dem 1. und nach dem 10. Lauf mittels Elementaranalyse untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Beladung konstant bleibt. Es kommt also auch nicht zu einer Desorption des immobilisierten Moleküls.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass es gelungen ist, einen magnetisch abtrennbaren Katalysator zu synthetisieren. Dieser weist eine gute Aktivität für die Hydrierung von Alkenen auf und kann zehnmal wiederverwendet werden. Der organische Ligand ist stabil auf dem Trägermaterial verankert und wird nicht desorbiert. Zudem konnte kein Ausbluten des Rhodiums festgestellt werden. Die starke Aktivitätssteigerung des Katalysators mit jedem Lauf könnte auf die Bildung von Rhodiumnanopartikeln hindeuten, jedoch geben die TEM-Aufnahmen keinen Hinweis auf eine solche Spezies.

5 Vorarbeiten für zukünftige Projekte

5.1 Synthese von Triphenylphosphanliganden mit weiteren Linkern

In Kapitel 4 dieser Arbeit wurde die Synthese eines Triphenylphosphanliganden mit einer Phosphonsäuregruppe vorgestellt (Abbildung 138, rechts). Von Lei Wang wurden im Rahmen ihrer Dissertation bereits Triphenylphosphanliganden mit einer Trimethoxysilangruppe und mit einer Sulfonsäuregruppe synthetisiert (Abbildung 138, links).^[98]

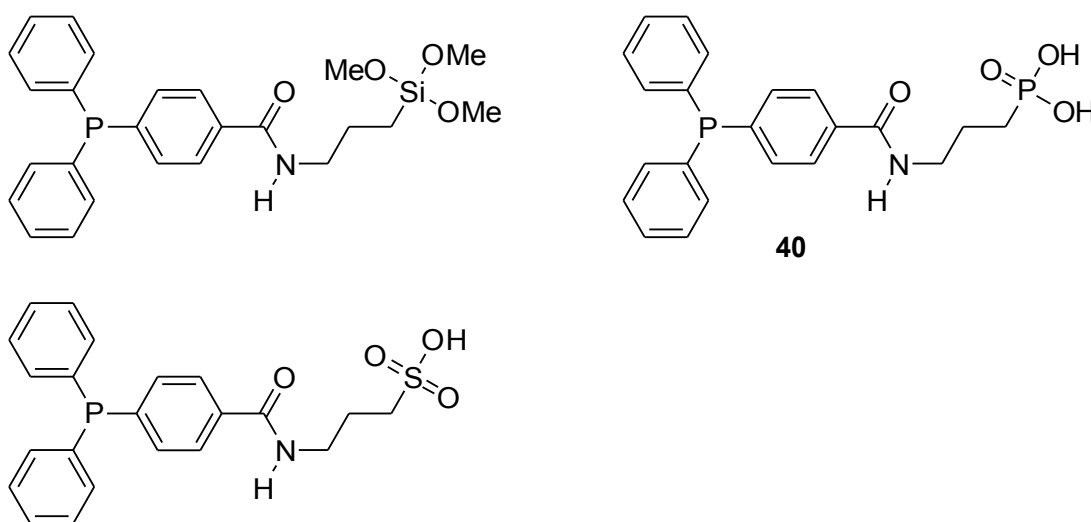


Abb. 138: Bereits synthetisierte 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propylderivate.

Das Konzept, Aminlinker mit verschiedenen funktionellen Gruppen zu synthetisieren, die dann über die Knüpfung eines Amids mit 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure (**33**) oder 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester (**32**) verbunden werden, hat sich als sehr effizient erwiesen um funktionalisierte Triphenylphosphanliganden herzustellen. Zur Vervollständigung der Ligandenfamilie und um für ein Kooperationsprojekt die benötigten Ausgangsverbindungen herzustellen, sollten nun zusätzlich weitere Liganden mit Amino- und Carbonsäuregruppen synthetisiert werden.

Um einen Triphenylphosphanliganden mit Carbonsäuregruppe zu synthetisieren, wurde Aminobuttersäure als entsprechender Linker ausgewählt. Die Verbindung ist günstig kommerziell erhältlich und weist bereits die benötigten Funktionalitäten auf.

Zur Vermeidung einer Reaktion zwischen den Aminobuttersäuremolekülen im Kuppelungsschritt, wurde die Carbonsäuregruppe als Methylester geschützt. Das erhaltene Produkt 4-Aminobutansäuremethylesterhydrochlorid (**46**) wurde dann mit **33** nach der bereits in Abschnitt 4.2 vorgestellten Methode umgesetzt (Abbildung 139). Das Amid **47** wurde in einer Ausbeute von 69 % als gelbes Öl erhalten.

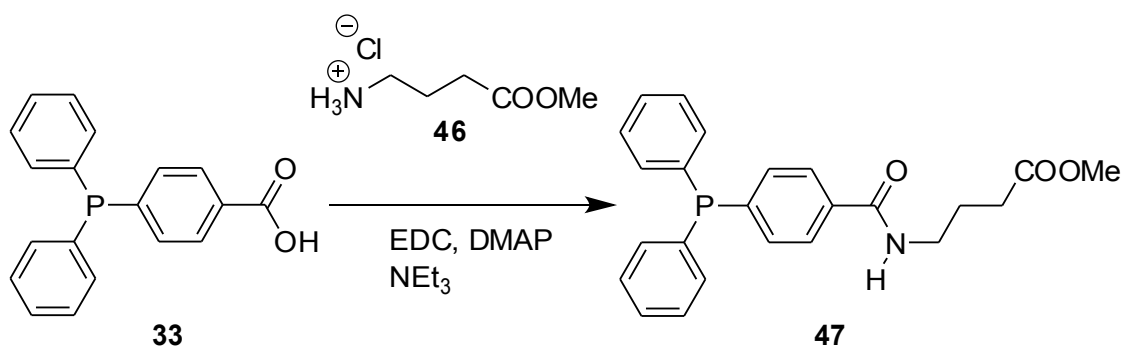


Abb. 139: Synthese von **47**.

Im Rahmen eines Kooperationsprojekts sollte zudem ein Triphenylphosphanligand mit einem Aminlinker synthetisiert werden. Diese Verbindung soll in einem zukünftigen Projekt in den Poren von carbonsäurefunktionalisierten nanoporösen Kohlenstoffmaterialien immobilisiert werden. Die so erhaltenen Hybridmaterialien können für Anwendungen in der Katalyse eingesetzt werden.

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit und da eine große Distanz zwischen der Triphenylphosphanfunktionalität und der Ankergruppe benötigt wurde, wurde 1,8-Diaminooctan als Aminlinker ausgewählt. Um eine Substitution beider Aminogruppen zu vermeiden, wurde der Aminlinker in einem zehnfachen Überschuss in Bezug auf **33** eingesetzt. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Lei Wang.^[98] Dazu wurden 1,8-Diaminooctan und **32** mit Natriumethanolat als Base bei 170 °C ohne Lösungsmittel für 4.5 h gerührt (Abbildung 140).

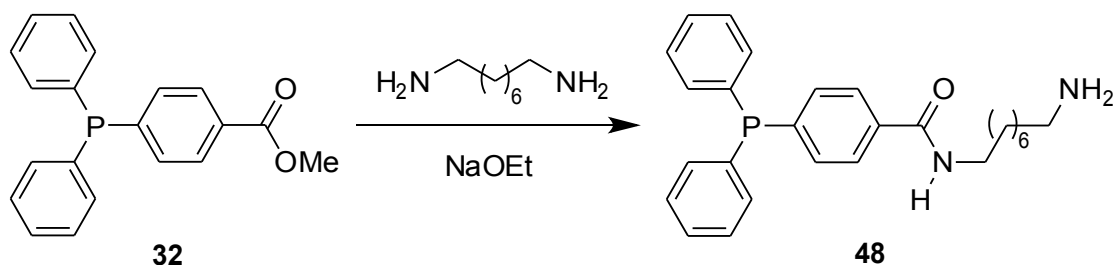


Abb. 140: Synthese von **48**.

Normalerweise wird bei dieser Reaktion das Produkt direkt sauber erhalten. Hier gestaltete sich die Aufarbeitung etwas schwieriger, da der Überschuß an 1,8-Diaminooc-tan abgetrennt werden musste. Als beste Methode erwies es sich, die gerade erstarrende Reaktionsmischung mit Wasser zu versetzen und den dadurch erhaltenen Feststoff mehrmals mit Wasser zu waschen. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 71 % als farbloses Öl erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 141 gezeigt.

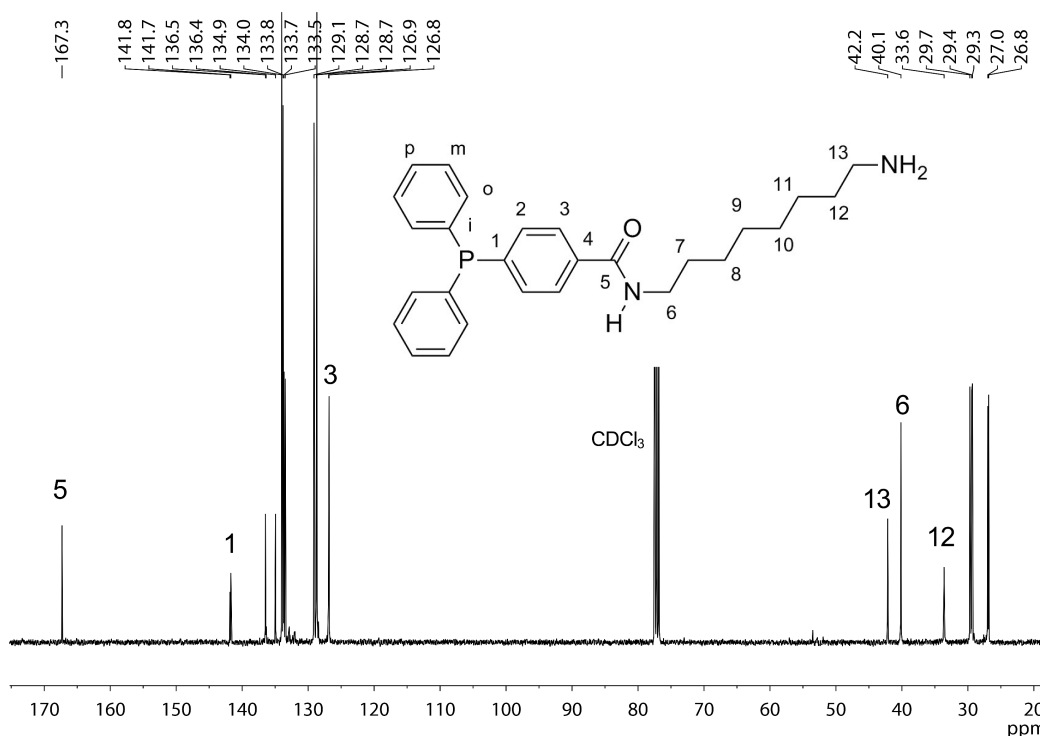


Abb. 141: ^{13}C -NMR-Spektrum von 48.

Bei 167.3 ppm erkennt man das charakteristische Signal, das die Bildung der Amidgruppe belegt. Der Vergleich mit den Spektren von bereits vorher synthetisierten 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propylderivaten und mit dem Spektrum von 1,8-Diaminooc-tan ermöglicht die Zuordnung der Signale bei 42.2 (C-13), 40.1 (C-6) und 33.6 (C-12) ppm. Die Zuordnung weiterer Signale der Octylkette gelang durch die Aufnahme eines HMBC-NMR-Spektrums. Ein Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 48 ist in Abbildung 142 dargestellt. Die Kopplung des Signals bei 42.2 ppm, das C-13 zugeordnet wurde, mit dem Signal bei 26.8 ppm, belegt, dass letzteres Signal C-11 zugeordnet werden muss. Das Signal bei 40.1 ppm (C-6) weist eine Kopplung mit dem Signal bei 27.0 ppm auf, dem daher C-8 zugeordnet wird. Die drei

Signale bei 29.7, 29.4 und 29.3 ppm gehören zu den Gruppen C-7, C-9 und C-10. Eine genaue Zuordnung ist hier nicht möglich, da die Signale eine zu ähnliche chemische Verschiebung aufweisen und die Auflösung des HMBC-NMR-Spektrums nicht ausreicht, um diese zu unterscheiden.

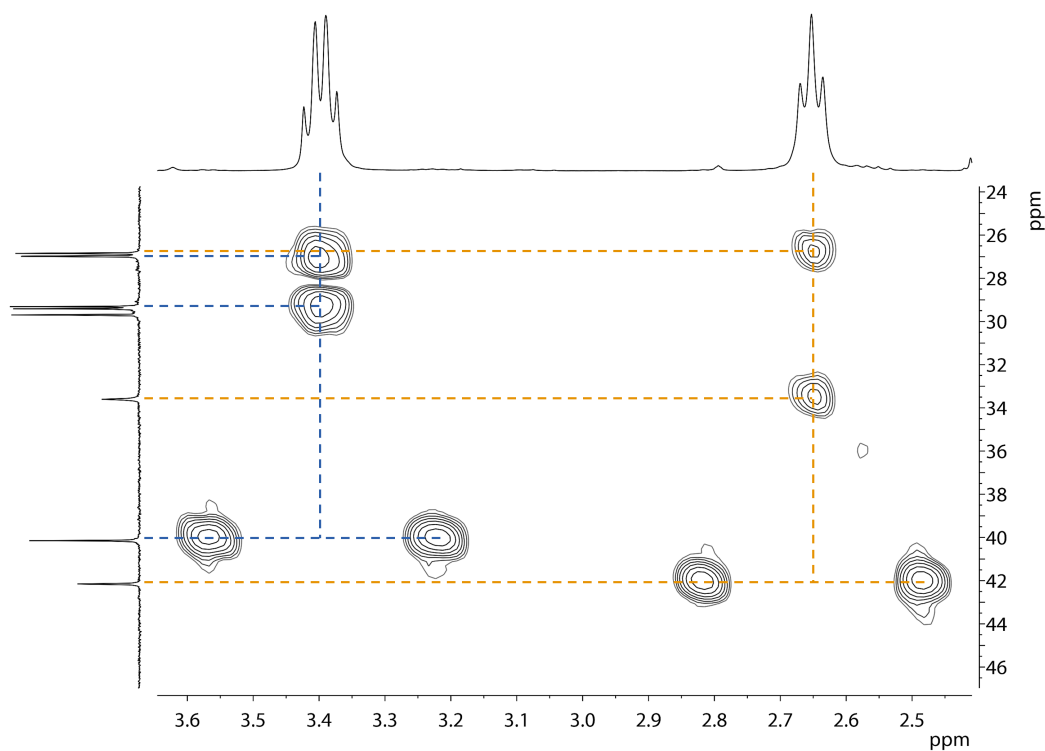


Abb. 142: Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von **48**.

5.2 Synthese einer phosphonsäurefunktionalisierten Benzolsulfonsäure

Da sich in Kapitel 4 gezeigt hatte, dass sich Phosphonsäuren sehr gut zur Anbindung von organischen Molekülen auf Metalloxiden eignen, sollte für zukünftige Forschungsvorhaben ein Molekül mit Säurefunktion synthetisiert werden, das sich dieses Konzept zunutze macht. Die gewünschte Zielverbindung sollte eine Phosphonsäuregruppe zur Immobilisierung auf Metalloxiden sowie eine Sulfonsäuregruppe als Protonendonor beinhalten. Durch eine Immobilisierung dieses Moleküls auf Metalloxiden, würde ein Hybridmaterial erhalten werden, das als Festkörpersäure eingesetzt werden könnte.

Festkörpersäuren werden in der Industrie als Katalysatoren für eine Vielzahl von Prozessen eingesetzt.^[451] So werden Kondensationsreaktionen, Isomerisierungen, Alkylierungen und Veresterungen von diesen Materialien katalysiert.^[451] Am häufigsten finden Zeolithe in dieser Funktion Anwendung.^[452] Daneben werden auch Metalloxide, Polymere^[453] (z. B. Nafion)^[454] und mesoporöse Hybridmaterialien auf Kieselgelbasis (PMOs)^[235,455] eingesetzt.

Als Ausgangsverbindung wurde Benzylbromid eingesetzt. Mittels einer Arbuzov-Reaktion ließ sich aus dieser Verbindung der Benzylphosphonsäurediethylester (**49**) in einer Ausbeute von 88 % synthetisieren (Abbildung 143, Schritt a).^[456,457]

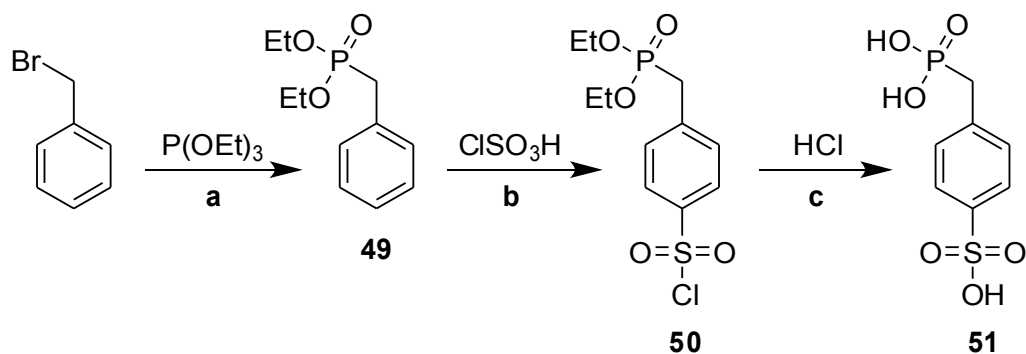


Abb. 143: Synthese von **51**.

Für die anschließende Sulfonierung wurde Chlorsulfonsäure verwendet (Abbildung 143, Schritt b). Der Vorteil beim Einsatz dieses Reagenzes im Gegensatz zu Oleum ist, dass die entstehenden Sulfonylchloride löslich in organischen Lösungsmitteln sind und dadurch wesentlich leichter als die Sulfonsäuren isoliert werden können.^[458] Für die Reaktion wurde ein Überschuss an Chlorsulfonsäure in Dichlormethan vorgelegt und

Verbindung **49** bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zugetropft. Nach Aufarbeitung mittels Extraktion wurde 4-(Chlorsulfonyl)benzylphosphonsäurediethylester (**50**) in einer Ausbeute von 74 % als hellgelbes Öl erhalten.

Dem ^{13}C -NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts (Abbildung 144) ist zu entnehmen, dass sich zusätzlich zum Hauptprodukt ein Nebenprodukt gebildet hat. Dieses weist für die aromatischen Protonen sechs anstatt der erwarteten vier Signale auf. Auch für C-5 werden zwei Signalsätze erhalten. Die Signale der Ethoxygruppen sind dagegen nicht betroffen. Dies deutet darauf hin, dass das Nebenprodukt im Vergleich zu **50** am Phenylring unterschiedlich substituiert ist. Aus der Elementaranalyse ergibt sich zudem, dass sich das Nebenprodukt in der Zusammensetzung nicht wesentlich vom Hauptprodukt unterscheidet, da die berechneten und gefundenen Werte der Elementaranalyse für die Summenformel von **50** sehr gut übereinstimmen. Aus diesen beiden Anhaltspunkten lässt sich der Schluß ziehen, dass es sich bei dem gebildeten Nebenprodukt um das *meta*-Derivat von **50** handelt. Über die Peakflächen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Anhang) lässt sich ein Anteil von 17 % für das *meta*-Derivat berechnen.

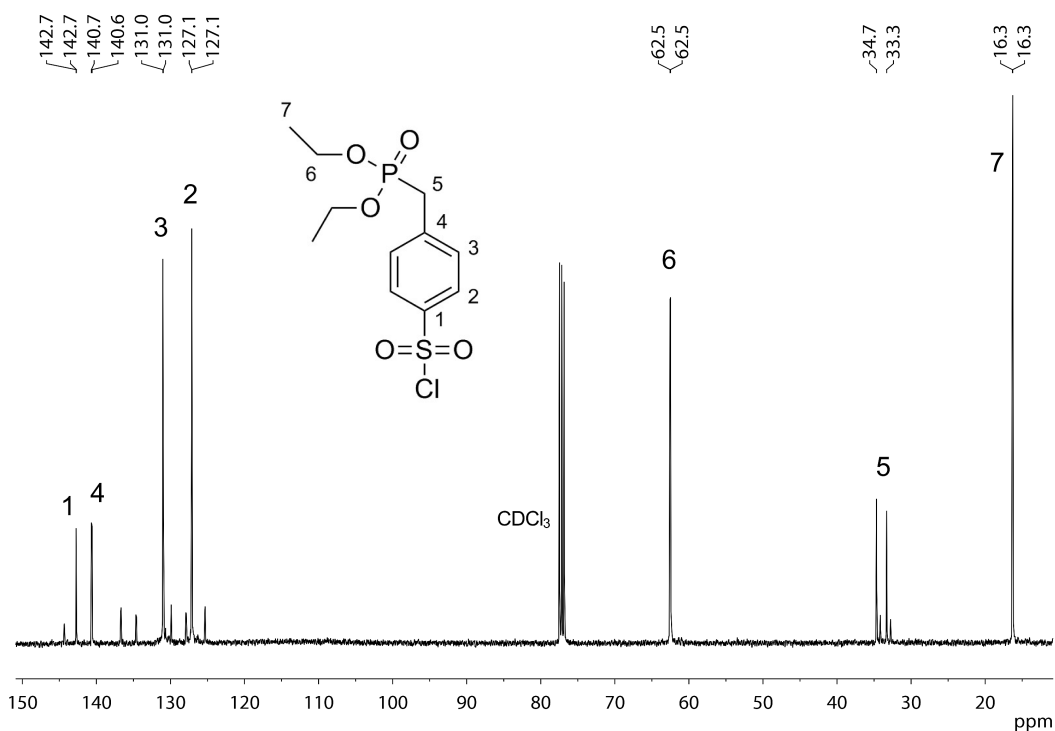


Abb. 144: ^{13}C -NMR-Spektrum von **50**.

Für die Hydrolyse der Chlorsulfonyl- und der Phosphonsäurediethylestergruppe wurde **50** für 24 h in konzentrierter Salzsäure unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 143, Schritt

c). Auf diese Weise lassen sich beide Gruppen in einem Schritt hydrolysieren. Das Produkt 4-(Phosphonomethyl)benzolsulfonsäure (**51**) wurde in einer Ausbeute von 92 % als hellgelber Feststoff erhalten.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, lässt sich die gewünschte phosphonsäure-funktionalisierte Benzolsulfonsäure **51** in drei Schritten ausgehend von Benzylbromid synthetisieren. Die Schritte weisen alle eine gute Ausbeute auf, so dass eine Gesamtausbeute von 60 % erhalten wird.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit stand die Weiterentwicklung der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung im Mittelpunkt. Ein wichtiges Ziel war die Übertragung der Reaktionen in einen größeren Maßstab. Um eine ausreichende Menge an Edukten für die Durchführung der 1-kg-Synthese herzustellen, wurde ein optimiertes Syntheseverfahren für Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) entwickelt. Für die Durchführung des Scale-Ups wurde eine Pilotanlage entworfen und gebaut. In Vortests zeigte sich jedoch, dass die geplante Aufreinigung im Wassergegenstrom über eine Kolonne mit Glasfüllkörpern nicht praktikabel war. Daher wurde die Aufreinigung für die 1-kg-Synthese konventionell in einem 1-Liter-Scheidetrichter durchgeführt. In einem Ansatz konnte 1 kg an **3** mit einer Ausbeute von 94 % synthetisiert werden. Diese Verbindung eröffnet eine reichhaltige Folgechemie. Ausgehend von **3** konnten verschiedene Pyrazol- und Pyrimidin-derivate in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abbildung 145).

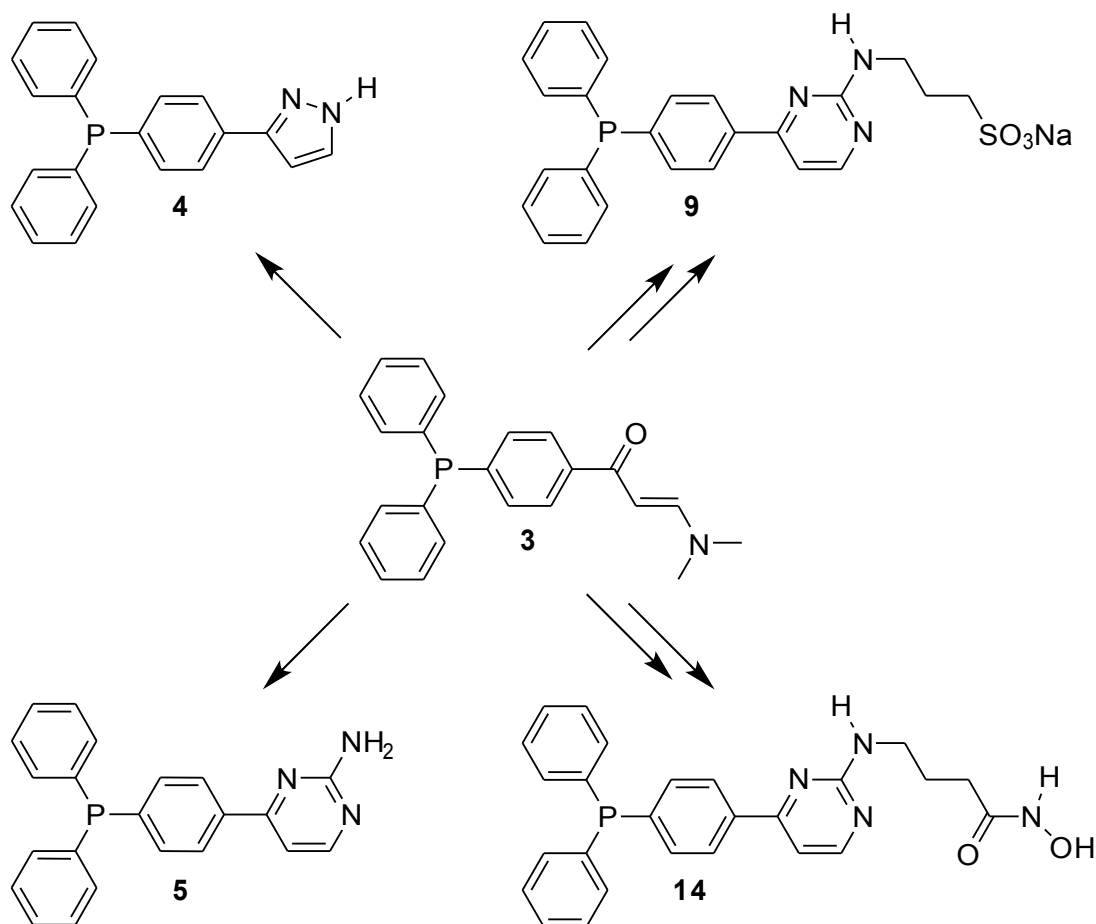


Abb. 145: Synthese von Pyrazol- und Pyrimidinderivaten ausgehend von **3**.

Für den Aufbau einer Substanzbibliothek wurde das Pyrazolderivat **4** in einer Größenordnung von 90 g synthetisiert. Die Modifizierung von **3** mit verschiedenen Linkern gelang über die Umsetzung mit substituierten Guanidinen. Diese konnten mit Hilfe von 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat aus den entsprechenden Aminen synthetisiert werden. Auf diese Weise gelang die Synthese des Natriumsulfonats **9** und von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäure (**11**). Ausgehend von **11** konnte über eine Veresterung und die anschließende Umsetzung mit Hydroxylamin die Hydroxamsäure **14** synthetisiert werden. Die Synthese eines Derivats mit Phosphonsäureestergruppe war nicht erfolgreich. Es zeigte sich, dass der Syntheseweg zur Herstellung der Pyrimindinderivate recht aufwendig ist. Für die Synthese der Guanidine wurden nur unbefriedigende Ausbeuten erhalten. Zudem erwies sich die Aufreinigung dieser Verbindungen durch mehrfaches Umkristallisieren als sehr zeitaufwendig.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Prinzip der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung auf Amine übertragen (Abbildung 146). Es konnte gezeigt werden, dass sich Trimethylsilylimidazol fluoridkatalysiert mit einer Reihe an elektronenarmen Fluoraromaten zu den entsprechenden *N*-Arylimidazolen umsetzen lässt. Im Vergleich zu Diphenyltrimethylsilylphosphan zeigt Trimethylsilylimidazol eine geringere Reaktivität. Während bei der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung viele Umsetzungen bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten ablaufen,^[206] benötigt die fluoridkatalysierte Amin-Aryl-Kupplung für die meisten Substrate mehrere Stunden bei 60 °C um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

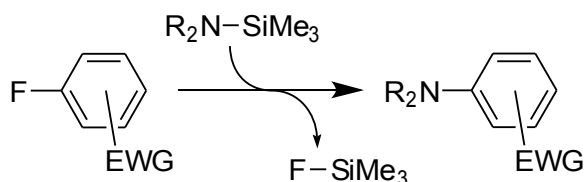


Abb. 146: Fluoridkatalysierte Amin-Aryl-Kupplung.

Durch verschiedener Kontrollexperimente konnte belegt werden, dass die Reaktion aufgrund der Fähigkeit der Fluoridionen zur Abspaltung der Trimethylsilylgruppen erfolgt. Als Edukte können auch aliphatische Amine eingesetzt werden, wie in entsprechenden Versuchen mit Pyrrolidin gezeigt wurde. Das entwickelte Verfahren ist zudem auch für O-C-Bindungsknüpfungen geeignet, wobei hier eine geringere Reaktivität beobachtet wurde. Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass das Verfahren eine milde und allgemein anwendbare Methode für die Synthese von *N*-Arylaminen darstellt. Der

Vorteil des Verfahrens liegt insbesondere darin, dass auf den stöchiometrischen Einsatz von Basen verzichtet werden kann.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich mit der Immobilisierung von phosphonsäurefunktionalisierten Triphenylphosphankomplexen auf Metalloxiden. Der hierfür benötigte Ligand **37** konnte über eine konvergente Syntheseroute mit sieben Schritten synthetisiert werden. Ausgehend von 1,3-Dibrompropan und 4-Fluorbenzoesäure wurde **37** in einer Gesamtausbeute von 41 % erhalten (Abbildung 147).

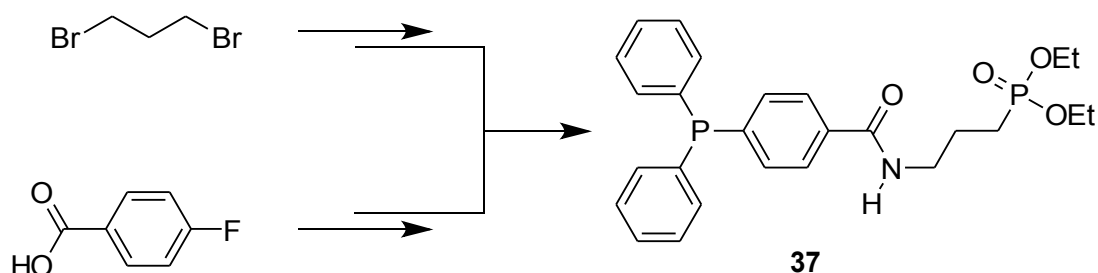


Abb. 147: Syntheseroute von **37** in verkürzter Darstellung.

Der mit dem Ligand erhaltene Palladiumdichloridokomplex **38** wurde anschließend auf Titandioxid immobilisiert (Abbildung 148). Durch IR-Untersuchungen, thermogravimetrische Analyse und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie konnte die Anbindung des Komplexes belegt werden. Die erhaltenen Daten sprechen dafür, dass es dabei zu einer Kondensation der Phosphonsäurediethylesterankergruppen mit der Titandioxidoberfläche kommt. Das Hybridmaterial wurde für die Suzuki-Miyaura-Kupplung eingesetzt. Der erhaltene Katalysator zeigte eine gute Aktivität, konnte jedoch nur dreimal wiederverwendet werden. Die Ursache hierfür liegt in der Desorption der immobilisierten Verbindung.

Um eine geeignetere Kombination aus Trägermaterial und Modifizierungsmolekül zu ermitteln, wurde anschließend eine umfassende Untersuchung mit den Metalloxiden TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 und Fe_2O_3 sowie **37** und der entsprechenden Phosphonsäure **40** durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Phosphonsäure **40** auf Zirkoniumdioxid die größte Stabilität unter basischen Bedingungen aufweist.

Mit **40** als Ligand wurde der Palladiumdichloridokomplex **41** in einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan synthetisiert. Der Komplex zeigt dabei in unterschiedlichen Lösungsmitteln eine *cis/trans*-Isomerie. Durch Immobilisierung auf Zirkoniumdioxid wurde das Hybridmaterial **42** erhalten (Abbildung 148). Mit Hilfe von IR-Untersuchungen und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie wurde die Anbin-

dung des Komplexes durch Kondensation der Phosphonsäuregruppen mit der Zirkonumdioxidoberfläche belegt.

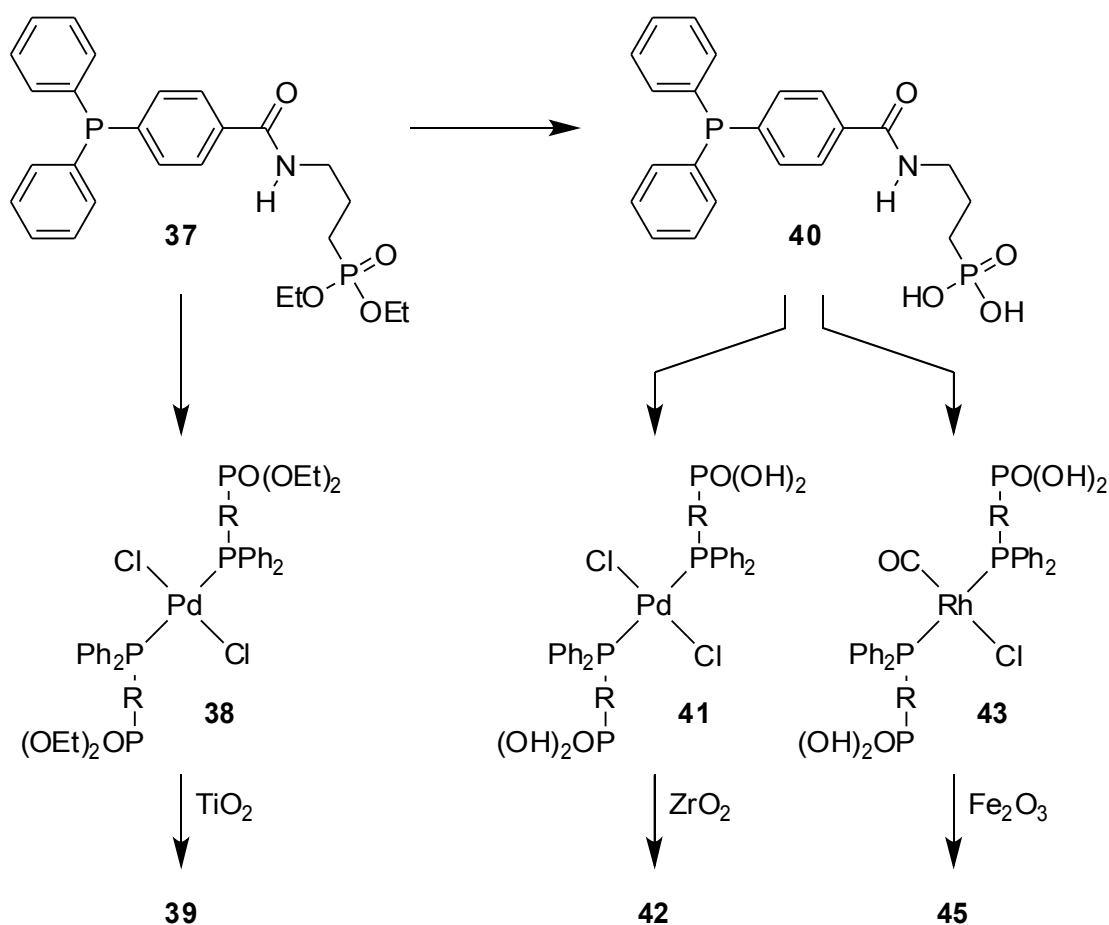


Abb. 148: Synthese der Komplexe und Hybridmaterialien.

Das erhaltene Hybridmaterial **42** kann vielmals als Katalysator für die Suzuki-Miyaura-Kupplung eingesetzt werden, ohne dass es zu einem starken Rückgang der Aktivität kommt. Die Anwendungsbreite wurde durch die Umsetzung einer Vielzahl an Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure demonstriert. Mit Hilfe eines Filtrationsexperiments wurde die heterogene Natur des Katalysators belegt. Die Beladung von **42** bleibt während der Katalyseexperimente konstant und der Katalysator weist nur eine geringe Neigung zum Ausbluten auf. Um die Ursache für die Abnahme der Aktivität aufzuklären, wurde der benutzte Katalysator mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie und TEM-Aufnahmen untersucht. Aus dem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **42** nach dem 1. Lauf ergeben sich Hinweise auf eine Oxidation des Liganden. In den TEM-Aufnahmen

sind keine Nanopartikel sichtbar. Die genaue Ursache für die Desaktivierung des Katalysators konnte nicht ermittelt werden.

Im Screening hatte sich **40** als geeignet erwiesen, um eine hohe Beladung auf Fe_2O_3 zu erzielen. Daher wurde der Rhodiumkomplex **43** synthetisiert, der anschließend auf superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln immobilisiert wurde, um das Hybridmaterial **45** zu erhalten (Abbildung 148). Die Funktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel wurde mittels thermogravimetrischer Analyse und IR-Spektroskopie nachgewiesen. Das erhaltene Hybridmaterial wurde als Katalysator für die Hydrierung von Alkenen eingesetzt. Dabei wurde eine gute Reaktivität und eine sehr gute Wiederverwendbarkeit erzielt. Die Aktivität steigerte sich mit jedem Lauf. Im 10. Lauf war die Hydrierung von Cyclohexanon bei Einsatz von 1.0 Mol% Katalysator bereits innerhalb von 15 min beendet. Die starke Aktivitätssteigerung des Katalysators deutet auf die Bildung von Rhodiumnanopartikeln hin, gleichwohl geben die TEM-Aufnahmen keinen Hinweis auf eine solche Spezies. Der organische Ligand ist stabil auf dem Trägermaterial verankert und wird nicht desorbiert. Zudem konnte kein Ausbluten des Rhodiums festgestellt werden.

Insgesamt betrachtet zeigte sich, dass Systeme bestehend aus auf Metalloxiden verankerten phosphonsäurefunktionalisierten Komplexen im Vergleich zu mittels Trialkoxysilanlinkern auf Kieselgel immobilisierten Verbindungen eine vergleichbare Leistungsfähigkeit besitzen. So weist der Katalysator **42** sehr ähnliche Daten bezüglich der Wiederverwendbarkeit und der Menge an ausgeblutetem Palladium im Vergleich zum entsprechenden auf Kieselgel immobilisierten System auf.^[287] Die Probleme bezüglich der Desaktivierung sind nicht Trägermaterial-spezifisch sondern treten auf Kieselgel in ähnlichem Maße auf.

Die Synthese der phosphonsäurefunktionalisierten Liganden gestaltete sich allerdings ungleich aufwendiger, da entsprechende Linker nicht kommerziell verfügbar sind. Als weitere Schwierigkeit stellte sich die Charakterisierung der erhaltenen Hybridmaterialien mittels ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie heraus. Trialkoxysilanankergruppen bieten den Vorteil, dass die Anbindung der Ankergruppe über ^{13}Si -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht werden kann. Bei der Untersuchung der in dieser Arbeit synthetisierten Hybridmaterialien besteht das Problem, dass sich im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum das Signal der Triphenylphosphanfunktionalität und das Signal der Phosphonsäureankergruppe überlagern, was die Auswertung stark erschwert.

Als Vorteil gegenüber entsprechenden Trialkoxysilanen weisen Phosphonsäuren keine Hydrolyseempfindlichkeit auf, so dass die erhaltenen Komplexe an der Luft gehandhabt werden können und die Immobilisierung auf den Trägermaterialien nicht unter Inertbedingungen erfolgen muss. Zudem gehen Phosphonsäuregruppen im Gegensatz zu Alkoxysilanen keine Selbstkondensationen ein.^[351] Daher eignen sich die hier synthetisierten Liganden und Komplexe sehr gut für die Synthese von Metallphosphonat-Hybridmaterialien über Sol-Gel-Verfahren. Von Mutin *et al.* wurde bereits demonstriert, dass dieses Verfahren geeignet ist, um phosphonsäurefunktionalisierte Liganden in Metallphosphonat-Hybridmaterialien einzubauen.^[352,459–461] Dabei wurde ein zweistufiger Prozess verwendet (Abbildung 149). Im ersten Schritt werden die Phosphonsäuregruppen der organischen Verbindungen mit Metallalkoholaten kondensiert. Im zweiten Schritt werden die verbleibenden Alkoxygruppen an den Metallzentren durch die Zugabe von Wasser hydrolysiert, woraufhin es zur Kondensation und zur Ausbildung des Metalloxidnetzwerks kommt. Als Präkursoren können beispielsweise $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ oder $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ verwendet werden.

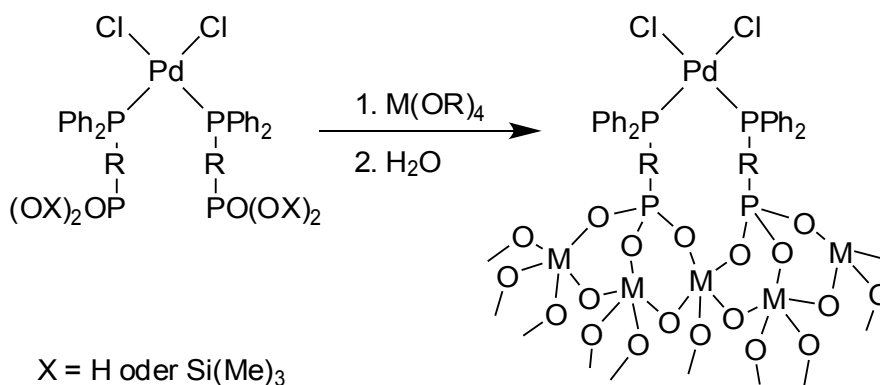


Abb. 149: Herstellung von Metallphosphonat-Hybridmaterialien über Sol-Gel-Verfahren.

Die Synthese solcher Hybridmaterialien und deren Einsatz in der Katalyse ist ein interessantes Ziel für zukünftige Arbeiten. Neben den bereits getesteten katalytischen Reaktionen sollte der synthetisierte Ligand **37** zukünftig auch für weitere Kupplungsreaktionen, wie z. B. die Heck-Reaktion getestet werden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet auf dem der Ligand **37** eingesetzt werden kann, ist die Zweiphasenkatalyse. Deprotonierte Phosphonsäuren weisen aufgrund der zwei negativen Ladungen pro Phosphonatgruppe ein sehr gutes Lösungsvermögen in Wasser auf.^[33,462] Die räumliche Trennung zwischen der Triphenylphosphanfunktionalität und der löslichkeitsvermittelnden Phosphonatgruppe durch den Propyllinker sollte sich

dabei positiv auf die Lösungseigenschaften auswirken.^[33] Aufgrund der tensidartigen Struktur von **37** sollte der Ligand zudem oberflächenaktiv sein. Der Ligand würde sich also an der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase anreichern.

In Kapitel 5 wurden bereits Synthesen für Verbindungen, die in zukünftigen Projekten zum Einsatz kommen sollen, vorgestellt. Der Ligand **48** wird momentan in einem Kooperationsprojekt für die Anbindung auf carbonsäurefunktionalisierten Kohlenstoffmaterialien eingesetzt. Verbindung **51** soll in der Zukunft als Festkörpersäure für katalytische Reaktionen getestet werden. Zudem könnte der Ansatz weiterverfolgt werden, Hydroxamsäuregruppen zur Anbindung von Liganden auf Metalloxiden zu verwenden. Hierzu könnte die in Kapitel 2 synthetisierte Verbindung **14** eingesetzt werden. Alternativ könnte der Methylester **47** in einem Schritt zur entsprechende Hydroxamsäure umgesetzt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien und Arbeitstechniken

Alle Synthesen, bei denen die Edukte oder Produkte eine Triarylposphanfunktionalität enthalten, wurden unter Verwendung von Schlenktechnik unter Ausschluss von Luft in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Aufarbeitung kann bei dieser Verbindungskategorie, sofern sie zügig durchgeführt wird, an Luft erfolgen. Alle Phosphane und Amine, die eine Trimethylsilylgruppe besitzen, wurden ebenfalls mittels Schlenktechnik synthetisiert. Diese Verbindungen sind so empfindlich, dass die Aufarbeitung zwingend unter einer Inertgasatmosphäre erfolgen muss. Sämtliche Katalyseexperimente wurden unter Luftausschluss durchgeführt. Bei Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurden alle Apparaturen vor Benutzung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff beschickt. Sofern nicht anders angegeben waren die verwendeten Ausgangsverbindungen und Reagenzien kommerziell erhältlich (Acros, Sigma Aldrich, Alfa Aesar) oder wurden aus der Chemikalienausgabe der Technischen Universität Kaiserslautern bezogen und wie erhalten verwendet. Die verwendeten Trägermaterialien für die Katalysatorimmobilisierung wurden von der Firma Evonik zur Verfügung gestellt (AEROXIDE® Alu 130, AEROXIDE® TiO₂ P25 und AEROXIDE® TiO₂ P90) oder von Alfa Aesar erworben (ZrO₂ Catalyst Support; Bestellnummer: 43815). Zum Trocknen der Lösemittel THF, Diethylether und Dichlormethan wurde eine Lösemitteltrocknungsanlage der Firma MBraun vom Typ MB SPS verwendet. Alle anderen benötigten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.^[463]

7.2 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung erfolgte an Geräten vom Typ DPX 200, DPX 400 und Avance 600 der Firma Bruker. Die Messungen an den Geräten DPX 400 und Avance 600 wurden von Christiane Müller durchgeführt. Als interner Standard dienten die Resonanzsignale der Restprotonen der jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel (CDCl₃: 7.26 ppm (¹H), 77.16 ppm (¹³C); CD₃OD: 3.31 ppm (¹H), 49.00 ppm (¹³C); CD₃CN: 1.94 ppm (¹H), 1.32 ppm (¹³C); (CD₃)₂SO: 2.50 ppm (¹H), 39.52 ppm

(^{13}C)). Für die Messungen in D_2O wurde der HDO-Peak als Standard für die ^1H -Messungen verwendet. Um die ^{13}C -Messungen in D_2O zu referenzieren wurde 1 Tropfen Methanol zugegeben und der resultierende Peak auf 49.50 ppm gesetzt.^[464] Für die Referenzierung der ^{31}P -Spektren wurde eine Kapillare mit 85%-iger *ortho*-Phosphorsäure zugegeben und der resultierende Peak auf 0.00 ppm gesetzt. Sofern Lösungsmittelmischungen zur Vermessung der Spektren verwendet wurden, waren dies immer 1:1 Mischungen ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ und $\text{CD}_3\text{CN} + \text{D}_2\text{O}$). Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala in ppm angegeben.

Elementaranalyse (CHN)

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel wurde im analytischen Labor der TU Kaiserslautern mit einem vario Micro cube der Firma Elementar Analysentechnik/Hanau durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie (IR)

Der Großteil der Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer FT-IR 1000 Spektrometer mit diamantbeschichteten ZnSe-Fenster aufgenommen. Einige wenige Spektren wurden mit KBr-Presslingen der Proben an einem „Jasco FT/IR 6100“ aufgenommen. Die DRIFTS-Messungen wurden an einem Nicolet Nexus FT-IR-Gerät durchgeführt.

Hochauflösenden Massenspektroskopie (HRMS)

Die hochauflösenden Massenspektren wurden im analytischen Labor der TU Kaiserslautern an einem WATERS GCT Premier gemessen.

Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC-MS)

GC/MS Messungen wurden an einem Gerät der Firma Varian bestehend aus einem Gaschromatograph vom Typ „Varian 3900“ kombiniert mit einem Massenspektrometer vom Typ „Varian GC/MS Saturn 2100T“ durchgeführt.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der Hybridmaterialien wurden an einem Bruker DSX Avance NMR Spektrometer mit Resonanzfrequenzen von 101 MHz (^{13}C) und 162 MHz (^{31}P) gemessen. Die Messungen wurden von Dr. Andreas Seifert (TU Chemnitz) durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalysen wurden an einem Röntgen-Diffraktometer Oxford Diffraction Gemini S Ultra von Dr. Yu Sun durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.

Stickstoffadsorption

Die Stickstoffsorptionsisothermen wurden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ an einem Autosorb 1 Sorption Analyzer der Firma Quantachrome aufgenommen. Die Oberflächen wurden nach der BET-Gleichung bei einem relativen Druck von 0.05 bis 0.5 (P/P_0) berechnet. Die Porenradienverteilung wurde aus dem Desorptionszweig mit Hilfe der BJH-Methode berechnet. Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. Gunder Dörr durchgeführt.

Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Siemens-Röntgendiffraktometer D 5005 mit CuK_α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,15405\text{ nm}$ aufgenommen (40 kV, 30 mA). Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. Gunder Dörr durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Setaram vom Typ Setsys 16/18 von Dipl.-Chem. Gunder Dörr durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

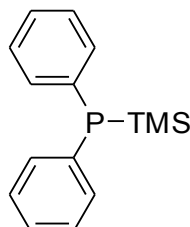
Die TEM-Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM-1200 EX Instrument mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV erstellt. Die Messungen wurden von Dr. Zhou Zhou (Universität Erlangen-Nürnberg) und Prof. Dr. Robin N. Klupp Taylor (Universität Erlangen-Nürnberg) durchgeführt.

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Menge an ausgeblutetem Palladium und Rhodium wurde mittels eines PERKIN ELMER AAnalyst 300 bestimmt. Die Messungen wurden im analytischen Labor der TU Kaiserslautern durchgeführt.

7.3 Synthesevorschriften zu Kapitel 2

7.3.1 Synthese von Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) im Maßstab von 160 g



Zu einer Lösung von 191.0 g (728 mmol) Triphenylphosphan in 400 mL trockenem THF wurden unter Wasserbadkühlung rasch 10.13 g (1459 mmol) Lithiumgranalien gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbte. Durch die gelegentliche Zugabe von Eis zum Wasserbad wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 30 und 50 °C gehalten. Die Mischung wurde 24 h kräftig gerührt, währenddessen sich das Lithium vollständig auflöst. Dann wurden unter Eisbadkühlung 198.5 mL (1553 mmol) Chlortrimethylsilan langsam zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch seine tiefrote Farbe verliert. Das THF wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 400 mL trockenem Pentan versetzt. Die Mischung wurde über eine Schutzgasfritte abfiltriert und der Feststoff mehrmals mit kleinen Mengen trockenem Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Pentan im Ölpumpenvakuum entfernt. Die verbleibende Lösung wurde mittels einer fraktionierten Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne aufgereinigt. Bei einem Druck von 0.8 mbar und einer Temperatur von 25–30 °C geht zuerst das Trimethylsilylbenzol über. Bei 122–126 °C und einem Druck von 0.8 mbar wurde das Produkt erhalten.

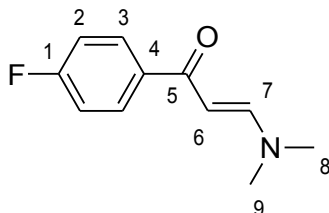
Ausbeute: 160.6 g (621 mmol, 85 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.52–7.56 (m, 4H, ArH), 7.31–7.39 (m, 6H, ArH), 0.31 (d, 9H, SiMe_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 135.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 14.7 Hz, C-i), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16.9 Hz, C-o), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.7 Hz, C-m), 127.4 (s, C-p), –1.2 (s, CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -54.6$ (s).

7.3.2 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2**) im Maßstab von 220 g



In einem 500-mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 159 mL (1.30 mol) 4-Fluoraceton und 200 mL (1.50 mol) *N,N*-Dimethylformamiddimethylacetal bei 90 °C für 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 500 mL Pentan gewaschen.

Ausbeute: 220.5 g (1.14 mol, 88 %); Aussehen: orangener Feststoff.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.90\text{--}7.88$ (m, 2H, H-3), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1H, H-7), 7.06–7.03 (m, 2H, H-2), 5.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1H, H-6), 3.12 (s, 3H, H-8 + H-9), 2.89 (s, 3H, H-8 + H-9).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.1$ (s, C-5), 164.6 (d, $^1J_{\text{FC}} = 250.7$ Hz, C-1), 154.4 (s, C-7), 136.8 (s, C-4), 129.8 (d, $^3J_{\text{FC}} = 8.9$ Hz, C-3), 115.0 (d, $^2J_{\text{FC}} = 22.3$ Hz, C-2), 91.6 (s, C-6), 45.1 (s, C-8 + C-9), 37.3 (s, C-8 + C-9).

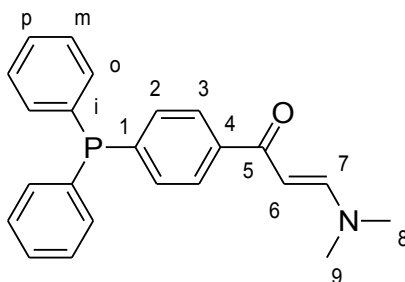
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3051$ w, 2913 w, 1633 s, 1593 s, 1540 s, 1486 m, 1431 s, 1410 m, 1359 s, 1299 w, 1271 m, 1238 s, 1217 s, 1157 s, 1120 s, 1058 s, 1014 m, 981 m, 899 m, 856 m, 824 m, 785 m, 767 vs, 686 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FNO}$ (193.22 g/mol)

Berechnet: C: 68.38 % H: 6.26 % N: 7.25 %

Gefunden: C: 68.20 % H: 6.22 % N: 7.19 %

7.3.3 Synthese von (4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan (**3**) im Maßstab von 1000 g



In einem 4-Liter-Reaktionsgefäß mit Tropftrichter und Rührer wurden 94.8 g (624 mmol) Cäsiumfluorid, das vorher mit Natriumhydroxid aktiviert wurde, in 600 mL DMF suspendiert. Bei einer Temperatur von 80 °C wurden anschließend 593 g (3.07 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2**) zugegeben. Nach 10 min Rühren wurden 796 g (3.08 mol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) über einen Zeitraum von 50 min zugetropft. Die Mischung wurde noch 1 h bei 80 °C und 4.5 h bei RT gerührt. Da eine Aufarbeitung am selben Tag aus Zeitgründen nicht praktikabel war, wurde diese erst am nächsten Tag durchgeführt. Über Nacht erstarrte das Reaktionsgemisch und bildete einen tief roten Feststoff. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 500 mL Wasser und 2 L Dichlormethan versetzt und solange gerührt, bis sich sämtlicher Feststoff gelöst hatte. Diese Lösung wurde in Portionen von je ca. einem Liter aufgeteilt, die separat aufgearbeitet wurden. Jede Portion wurde dazu dreimal mit 600 mL Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Eventuell noch vorhandene Verunreinigungen lassen sich durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether entfernen.

Ausbeute: 1036 g (2.88 mol, 94 %); Aussehen: orangener Feststoff.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.95–7.98 (m, 2H, H-3), 7.89 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.3 Hz, 1H, H-7), 7.46–7.39 (m, 12H, ArH), 5.79 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.3 Hz, 1H, H-6), 3.12 (s, 3H, H-8 + H-9), 2.90 (s, 3H, H-8 + H-9).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 187.5 (s, C-5), 154.0 (s, C-7), 140.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12.1 Hz, C-1), 140.4 (s, C-4), 136.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.8 Hz, C-i), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.4 Hz, C-o), 132.9 (d,

$^2J_{\text{PC}} = 19.1 \text{ Hz}$, C-2), 128.6 (s, C-p), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.1 \text{ Hz}$, C-m), 127.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.8 \text{ Hz}$, C-3), 91.7 (s, C-6), 44.7 (s, C-8 + C-9), 36.9 (s, C-8 + C-9).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.90$ (s).

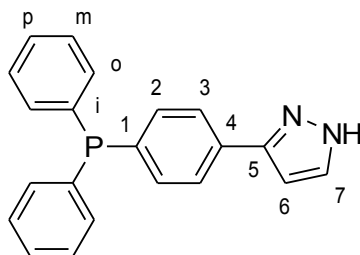
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 2909 \text{ w}$, 1638 s, 1578 s, 1541 m, 1479 m, 1433 m, 1363 m, 1306 w, 1281 m, 1240 m, 1202 w, 1124 w, 1059 s, 1012 w, 900 s, 854 w, 778 w, 764 m, 752 m, 742 s, 703 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NOP}$ (359.40 g/mol)

Berechnet: C: 76.86 % H: 6.17 % N: 3.90 %

Gefunden: C: 76.16 % H: 6.41 % N: 3.76 %

7.3.4 Synthese von [4-(3-Pyrazolyl)phenyl]diphenylphosphan (**4**) im Maßstab von 90 g



In einem 1-Liter-Kolben wurden 105 g (292 mmol) 4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl]diphenylphosphan (**3**) in 450 mL entgastem Ethanol suspendiert und mit 150 mL Hydrazinmonohydrat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ethanol weitgehend im Vakuum entfernt, bis sich zwei Phasen ausbildeten. Die obere wässrige Phase wurde abpipettiert und der Rückstand mit 200 ml entgastem Wasser gerührt, nach Abtrennung der oberen Phase blieb ein orangenes Öl zurück. Dieses wurde in 200 ml entgastem Dichlormethan suspendiert und mit 100 ml entgastem Wasser gewaschen. Anschließend wurde die untere organische Phase mittels Kanüle in einen neuen Kolben transferiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Diethylether versetzt, der wieder im Vakuum entfernt wurde. Als Produkt erhält man ein gelbes Pulver.

Ausbeute: 92.65 g (282 mmol, 96 %); Aussehen: gelber Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.76–7.75 (m, 2H, ArH), 7.58 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 1H, H-7) 7.38–7.34 (m, 12H, ArH), 6.61 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 1H, H-6).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 149.0 (br s, C-5), 137.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11.1 Hz, C-i), 137.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11.1 Hz, C-1), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.5 Hz, C-2), 133.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.4 Hz C-o), 128.9 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.8 Hz, C-m), 125.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.9 Hz, C-3), 102.9 (s, C-6).

Die Signale für C-4 und C-7 konnten nicht detektiert werden.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = –4.60 (s).

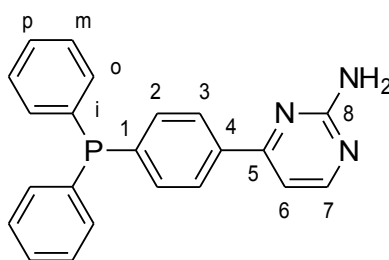
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2952 w, 1478 w, 1432 s, 1400 w, 1181w, 1089 s, 1043 m, 998 w, 952 w, 832 s, 764 s, 741 vs, 722 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ (328.35 g/mol)

Berechnet: C: 76.82 % H: 5.22 % N: 8.53 %

Gefunden: C: 75.92 % H: 5.29 % N: 8.52 %

7.3.5 Synthese von [4-(4-(2-Amino)pyrimidinyl)phenyl]diphenylphosphan (**5**)



In 90 mL entgastem Ethanol wurden 0.80 g (34.7 mmol) Natrium gelöst und anschließend 1.37 g (15.2 mmol) Guanidiniumcarbonat zugesetzt. Danach wurde die Mischung für 45 min zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde 5.00 g (13.9 mmol) 4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl]diphenylphosphan (**3**) zugegeben und die Mischung für 15 h bei 85 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Ethanol im Vakuum entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus 90 mL Wasser und 10 mL konzen-

trierter Salzsäure gelöst. Durch Neutralisation mit 25-prozentigem Ammoniakwasser wurde ein gelber Niederschlag erhalten. Dieser wurde mit geringen Mengen an Aceton und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.23 g (11.9 mmol, 85 %); Aussehen: gelber Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.3 Hz, 1H, H-7), 7.94 (m, 2H, H-3), 7.42–7.31 (m, 12H, ArH), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.2 Hz, 1H, H-6), 5.26 (br s, 2H, NH_2).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 165.0 (s, C-5), 163.4 (s, C-8), 158.8 (s, C-7), 140.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12.3 Hz, C-1), 137.4 (s, C-4), 136.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.3 Hz, C-i), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.3 Hz, C-o + C-2), 129.0 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.8 Hz, C-m), 127.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, C-3), 107.7 (s, C-6).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = –4.38 (s).

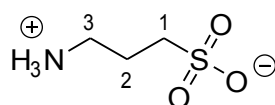
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3161 m, 1659 s, 1560 vs, 1471 m, 1434 m, 1341 w, 1217 w, 1091 w, 998 w, 830 w, 805 vs, 760 m, 736 m, 698 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}$ (355.37 g/mol)

Berechnet: C: 74.36 % H: 5.11 % N: 11.82 %

Gefunden: C: 74.08 % H: 5.27 % N: 10.76 %

7.3.6 Synthese von 3-Aminopropan-1-sulfonsäure (**6**)



In einen 1-Liter-Rundkolben wurde zu einer Mischung aus 580 mL Aceton und 50 mL 25-prozentiges Ammoniakwasser eine Mischung aus 21 mL (0.24 mol) 1,3-Propansulton und 96 mL Aceton mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro Sekunde zugetropft, während die Lösung im Kolben sehr langsam gerührt wurde. Nach der Zugabe wurde langsam auf 40 °C erwärmt und diese Temperatur 4 h beibehalten. Das Produkt lagerte sich als weißer Feststoff an der Kolbenwand ab. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung abdekantiert und verworfen. Der Rückstand im Kolben

wurde mit wenig Ethanol mehrmals gewaschen bis das Produkt farblos war. Anschließend wurde das Produkt mit einer Mischung aus 150 mL Ethanol und 15 mL Wasser in einem 250-mL-Kolben mit Rückflusskühler für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde heiß abfiltriert. Diese Prozedur wurde nochmal wiederholt und danach der Feststoff bei 50 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 26.93 g (194 mmol, 81 %); Aussehen: farbloser Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, D_2O): δ = 3.13 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, H-1), 3.00 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2H, H-3), 2.16–2.08 (m, 2H, H-2).

^{13}C NMR (151 MHz, D_2O): δ = 48.5 (C-1), 38.9 (C-3), 23.0 (C-2).

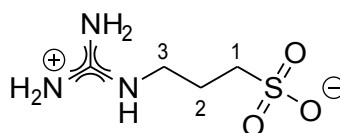
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3033 m, 2942 m, 1622 w, 1490 s, 1467 m, 1434 w, 1329 w, 1262 m, 1246 n, 1132 vs, 1077 s, 1011 vs, 931 s, 841 m, 800 s, 746 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ (139.17 g/mol)

Berechnet: C: 25.89 % H: 6.52 % N: 10.06 % S: 23.04 %

Gefunden: C: 25.97 % H: 6.50 % N: 10.05 % S: 23.11 %

7.3.7 Synthese von 3-Guanidinopropan-1-sulfonsäure (**7**)



Zu einer Mischung aus 100 mL Wasser und 15 mL 25-prozentigem Ammoniakwasser wurden 6.00 g (43.1 mmol) 3-Aminopropansulfonsäure (**6**) und 6.00 g (43.1 mmol) 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat gegeben. Die Mischung wurde 14 h bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Zugabe von Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 4.59 g (25.3 mmol, 59 %); Aussehen: farblose Kristalle.

^1H NMR (400 MHz, D_2O): δ = 3.35–3.32 (m, 2H, H-3), 2.98–2.95 (m, 2H, H-1), 2.05–1.98 (m, 2H, H-2).

^{13}C NMR (151 MHz, D_2O): δ = 157.5 ($\text{NC}(\text{NH}_2)_2$), 48.5 (C-1), 40.3 (C-3), 24.3 (C-2).

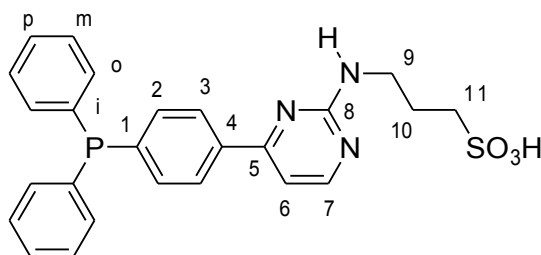
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3292 m, 3178 m, 1679 s, 1655 s, 1619 vs, 1480 w, 1420 m, 1376 w, 1284 w, 1239 w, 1202 w, 1151 s, 1152 vs, 936 m, 839 w, 800 s, 697 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (182.22 g/mol)

Berechnet: C: 26.37 % H: 6.64 % N: 23.06 % S: 17.60 %

Gefunden: C: 25.91 % H: 6.10 % N: 23.38 % S: 17.63 %

7.3.8 Synthese von 3-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]propan-1-sulfonsäure (**8**)



In 60 mL entgastem Ethanol wurden 0.50 g (21.7 mmol) Natrium gelöst und 1.50 g (8.23 mmol) 3-Guanidinopropansulfonsäure (**7**) zugesetzt. Anschließend wurde die Mischung für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von 2.88 g (8.03 mmol) (4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan (**3**) wurde die Mischung für 40 h bei 85 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Ethanol im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser suspendiert. Der verbleibende Rückstand wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Dann wurde das Filtrat langsam unter starkem Rühren mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, fünfmal mit Aceton und einmal mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.48 g (5.19 mmol, 65 %); Aussehen: hellgelber Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.24 (s, 1H, NH), 8.09–8.06 (m, 2H, H-3), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 1H, H-7), 7.45–7.35 (m, 12H, ArH), 7.16 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 1H, H-6), 3.87–3.84 (m, 2H, H-9), 3.02–2.98 (m, 2H, H-11), 2.24–2.20 (m, 2H, H-10).

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 171.9 (s, C-5), 154.9 (s, C-8), 146.6 (s, C-7), 146.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 15.7 Hz, C-1), 134.7 (s, C-4), 136.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11.2 Hz, C-i), 134.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20.5 Hz, C-o), 134.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.2 Hz, C-2), 129.9 (s, C-p), 129.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.4 Hz, C-m), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, C-3), 105.4 (s, C-6), 49.2 (s, C-11), 40.6 (s, C-9), 25.1 (s, C-10).

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = –3.31 (s).

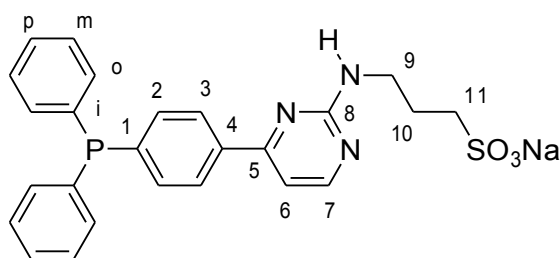
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3212 w, 3118 w, 3049 w, 2946 w, 1682 w, 1625 vs, 1593 m, 1560 m, 1499, 1479 m, 1443 m, 1433 m, 1394 w, 1354 w, 1354 w, 1263 w, 1243 s, 1196 s, 1176 s, 1147 s, 1086 w, 1040 vs, 1015 m, 984 m, 794 m, 775 m, 742 s, 721 s, 702 vs, 661 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$ (477.52 g/mol)

Berechnet: C: 62.88 % H: 5.07 % N: 8.80 %

Gefunden: C: 62.42 % H: 5.06 % N: 8.81 %

7.3.9 Synthese von 3-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]propan-1-natriumsulfonat (**9**)



In 50 mL Wasser wurden 0.24 g (5.88 mmol) Natriumhydroxid und 3.00 g (6.28 mmol) 3-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]propan-1-sulfonsäure (**8**) für 20 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit je 30 mL Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.67 g (5.35 mmol, 91 %); Aussehen: hellroter Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.69 (br s, 1H, H-7), 7.27 (br s, 2H, H-3), 6.92–6.73 (m, 12H, ArH), 6.06 (br s, 1H, H-6), 3.13 (br s, 2H, H-9), 2.74 (br s, 2H, H-11), 1.81 (br s, 2H, H-10).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 164.3 (s, C-5), 162.1 (s, C-8), 158.4 (s, C-7), 140.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 13.1 Hz, C-1), 137.3 (s, C-4), 137.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.5 Hz, C-i), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.8 Hz, C-o), 133.8 (br s, C-2), 129.4 (s, C-p), 129.1 (br s, C-m), 127.5 (br s, C-3), 106.4 (s, C-6), 49.3 (s, C-11), 40.3 (s, C-9), 24.8 (s, C-10).

Die Signale bei 133.8, 129.1 und 127.5 ppm sind zu stark verbreitert und zu schlecht aufgelöst, um die Kopplungskonstanten bestimmen zu können.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = –6.57 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3339 m, 3051 w, 2932 w, 1709 w, 1664 w, 1578 vs, 1544 vs, 1495 w, 1477 w, 1458 m, 1433 m, 1341 m, 1227 w, 1183 vs, 1048 vs, 800 s, 740 vs, 692 vs, 666 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{PS}$ (499.50 g/mol)

Berechnet: C: 60.11 % H: 4.64 % N: 8.41 % S: 6.42 %

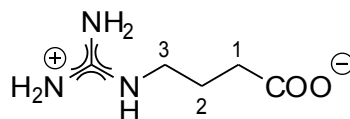
Gefunden: C: 58.23 % H: 4.76 % N: 8.07 % S: 6.04 %

Die Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten bei der Elementaranalyse beruht darauf, dass das Produkt noch Wasser enthält. Dies lässt sich aufgrund der Polarität der Sulfonsäuregruppe auch nicht durch längeres Trocknen entfernen. Da sich das Produkt auch nur in D_2O löst, lässt sich der Anteil an Wassermolekülen pro Produktmolekül auch nicht über NMR-Spektroskopie bestimmen. Nimmt man eine Verunreinigung mit 1 Molekülen Wasser pro Produktmolekül an, erhält man eine berechnete Elementaranalyse, die sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmt:

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{PS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (517.51 g/mol)

Berechnet: C: 58.02 % H: 4.87 % N: 8.12 % S: 6.20 %

Gefunden: C: 58.23 % H: 4.76 % N: 8.07 % S: 6.04 %

7.3.10 Synthese von 4-Guanidinobutansäure (**10**)

Zu einer Mischung aus 100 mL Wasser und 15 mL 25-prozentigem Ammoniakwasser wurde 4.44 g (43.1 mmol) 4-Aminobutansäure und 6.00 g (43.1 mmol) 2-Methyl-2-isothioharnstoffhemisulfat gegeben. Die Mischung wurde 60 h bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Zugabe von Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 4.95 g (34.1 mmol, 79 %); Aussehen: farblose Kristalle.

^1H NMR (400 MHz): δ = 3.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 2.22 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2H, H-1), 1.84–1.76 (m, 2H, H-2).

^{13}C NMR (101 MHz, D_2O): δ = 182.9 (CO), 157.4 (NC(NH₂)₂), 41.4 (C-3), 34.8 (C-1), 25.5 (C-2).

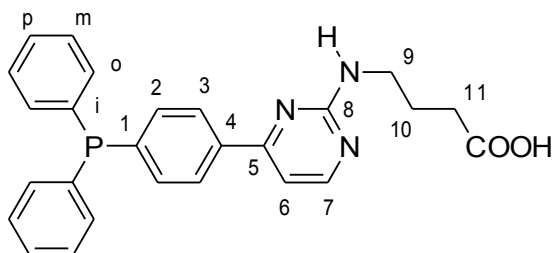
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3250 br vs, 2960 bs vs, 1673 m, 1623 m, 1542 m, 1474 w, 1423 m, 1397 vs, 1324 m, 1239 w, 1151 w, 1110 w, 1080 w, 870 w, 832 m, 742 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (146.17 g/mol)

Berechnet: C: 41.08 % H: 8.27 % N: 28.75 %

Gefunden: C: 38.50 % H: 7.50 % N: 28.23 %

7.3.11 Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäure (**11**)



In 150 mL entgastem Ethanol wurden 1.25 g (54.4 mmol) Natrium gelöst und anschließend 3.00 g (20.6 mmol) 4-Guanidinobutansäure (**10**) zugesetzt. Danach wurde die Mischung für 45 min zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde 7.20 g (20.0 mmol) (4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl]phenyl)diphenylphosphan (**3**) zugegeben und für 35 h bei 85 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Ethanol im Vakuum entfernt und der Rückstand in 120 mL Wasser und 30 mL 10-prozentiger Natriumhydroxidlösung suspendiert. Der verbleibende Rückstand wurde abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Dann wurde das Filtrat langsam unter starkem Rühren mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, in Dichlormethan gelöst und dreimal mit 40 mL H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff dreimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.06 g (13.7 mmol, 69 %); Aussehen: hellgelber Feststoff.

¹H NMR (401 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (br s, 1H, H-7), 8.00 (br s, 2H, H-3), 7.40–7.32 (m, 12H, ArH), 6.92 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, H-6), 3.68–3.60 (m, 2H, H-9), 2.48–2.45 (m, 2H, H-11), 2.08–2.02 (m, 2H, H-10).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 178.0 (s, CO), 165.5 (s, C-5), 161.7 (s, C-8), 156.0 (s, C-7), 141.3 (d, ¹J_{PC} = 13.0 Hz, C-1), 137.2 (s, C-4), 137.0 (d, ¹J_{PC} = 10.4 Hz, C-i), 134.0 (d, ²J_{PC} = 19.6 Hz, C-o), 133.9 (d, ²J_{PC} = 18.0 Hz, C-2), 129.1 (s, C-p), 128.7 (d, ³J_{PC} = 7.2 Hz, C-m), 127.2 (d, ³J_{PC} = 6.9 Hz, C-3), 105.5 (s, C-6), 41.1 (s, C-9), 32.6 (s, C-11), 24.6 (s, C-10).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.51$ (s).

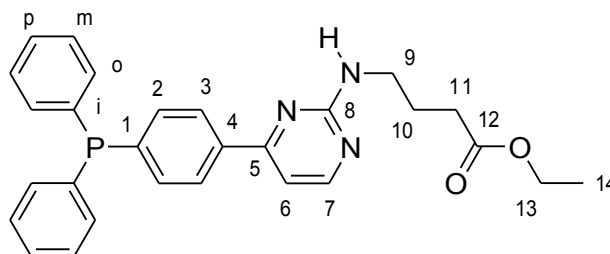
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3372$ m, 2933 w, 1963 w, 1691 m, 1639 w, 1575 vs, 1553 vs, 1433 m, 1414 m, 1357 m, 1305 m, 1257 m, 1210 s, 1089 w, 1019 w, 953 w, 920 w, 859 m, 802 s, 740 s, 698 vs, 669 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (441.46 g/mol)

Berechnet: C: 70.74 % H: 5.48 % N: 9.52 %

Gefunden: C: 70.38 % H: 5.52 % N: 9.45 %

7.3.12 Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäureethylester (**12**)



In einem 250-mL-Kolben wurden 0.61 g (6.25 mmol) entgaste Schwefelsäure in 87.5 mL trockenem Ethanol vorgelegt und 7.00g (15.9 mmol) 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäure (**11**) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Dichlormethan gelöst, dreimal mit je 15 mL Wasser, 20 mL Natriumhydrogencarbonatlösung und 15 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff sechsmal mit je 30 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.73 g (12.2 mmol, 77 %), Aussehen: hellgelber Feststoff.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.32$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H, H-7), 8.00–7.95 (m, 2H, H-3), 7.42–7.33 (m, 12H, ArH), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H, H-6), 5.36–5.26 (m, 1H, NH), 4.17–4.06 (m, 2H, H-13), 3.60–3.50 (m, 2H, H-9), 2.46–2.39 (m, 2H, H-11), 2.02–1.95 (m, 2H, H-10), 1.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 3H, H-14).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 173.5 (s, C-12), 164.3 (s, C-5), 162.8 (s, C-8), 158.8 (s, C-7), 140.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12.5 Hz, C-1), 137.7 (s, C-4), 136.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.5 Hz, C-i), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.7 Hz, C-o), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.2 Hz, C-2), 129.0 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.0 Hz, C-m), 127.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.4 Hz, C-3), 106.6 (s, C-6), 60.5 (s, C-13), 40.9 (s, C-9), 31.9 (s, C-11), 25.1 (s, C-10), 14.3 (s, C-14).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = -4.26 (s).

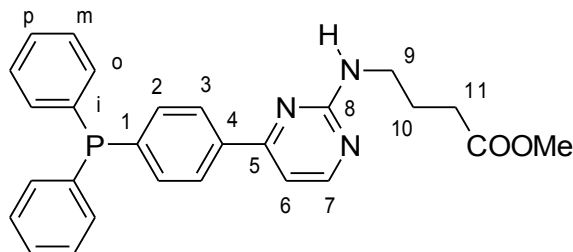
IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3260 m, 3112 w, 3052 w, 2978 w, 2902 w, 2867 w, 1724 s, 1579 vs, 1555 vs, 1533 s, 1492 w, 1477 m, 1451 m, 1423 m, 1393 w, 1364 m, 1344 m, 1321 m, 1289 m, 1188 s, 810 m, 749 m, 741 m, 697 s, 669 m, 523 m, 510 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (469.51 g/mol)

Berechnet: C: 71.63 % H: 6.01 % N: 8.95 %

Gefunden: C: 71.68 % H: 6.13 % N: 8.69 %

7.3.13 Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäuremethylester (**13**)



In einem 250-mL-Kolben wurden 0.44 g (4.52 mmol) entgaste Schwefelsäure in 62.5 mL trockenem Methanol vorgelegt und 5.00g (11.32 mmol) 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäure (**11**) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Dichlormethan gelöst, dreimal mit je 15 mL Wasser, 20 mL Natriumhydrogencarbonatlösung und 15 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff sechsmal mit je 30 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.02 g (6.63 mmol, 58 %), Aussehen: hellgelber Feststoff.

^1H NMR (401 MHz, CDCl_3): δ = 8.31 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.1 Hz, 1H, H-7), 7.97 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, H-3), 7.42–7.30 (m, 12H, ArH), 6.96–6.94 (m, 1H, H-6), 3.65 (s, 3H, Me), 3.58–3.51 (m, 2H, H-9), 2.47–2.41 (m, 2H, H-11), 2.02–1.95 (m, 2H, H-10).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 173.9 (s, CO), 164.4 (s, C-5), 162.8 (s, C-8), 158.8 (s, C-7), 140.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12.5 Hz, C-1), 137.7 (s, C-4), 136.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.8 Hz, C-i), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.5 Hz, C-o), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.5 Hz, C-2), 129.1 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.1 Hz, C-m), 127.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.9 Hz, C-3), 106.7 (s, C-6), 51.7 (s, Me), 40.9 (s, C-9), 31.6 (s, C-11), 25.1 (s, C-10).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = –5.61 (s).

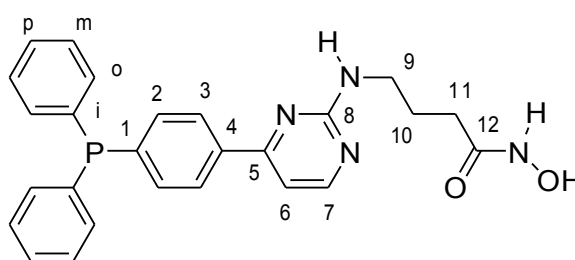
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3280 m, 2947 w, 1733 vs, 1670 w, 1573 vs, 1548 vs, 1529 vs, 1479 w, 1433 m, 1348 s, 1318 w, 1286 w, 1196 s, 1173 s, 1133 m, 1087 w, 1015 m, 993 m, 853 w, 805 vs, 743 vs, 693 vs, 666 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (455.49 g/mol)

Berechnet: C: 71.20 % H: 5.75 % N: 9.23 %

Gefunden: C: 70.57 % H: 5.93 % N: 9.16 %

7.3.14 Synthese von 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butan-1-hydroxamsäure (**14**)



Zu einer Mischung aus 404 mg (6.11 mmol) 50-prozentiger Hydroxylamin-Lösung, 3.75 mL trockenem THF und 300 mg (659 μmol) 4-[4-(4-(Diphenylphosphanyl)phenyl)pyrimidin-2-ylamino]butansäuremethylester (**12**) wurde bei 0 °C über einen Zeitraum von 35 min eine Mischung aus 58.5 mg (1.04 mmol) Kaliumhydroxid in 1.04 ml trockenem Methanol getropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 1 h bei 0 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit 5 mL Wasser versetzt und mit

1 molarer Salzsäure neutral eingestellt. Danach wurden die Reaktionslösung dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert und dann die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.28 g (0.613 mmol, 93 %); Aussehen: gelber Feststoff.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 10.52 (br s, 1H, NH), 8.34–8.09 (s, 1H, H-7), 8.04–7.84 (m, 2H, H-3), 7.46–7.20 (m, 12H, ArH), 6.86 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.27 Hz, 1H, H-6), 3.62–3.49 (m, 2H, H-9), 2.45–2.25 (m, 2H, H-11), 2.08–1.87 (m, 2H, H-10).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 171.0 (s, C-12), 165.2 (s, C-5), 162.1 (s, C-8), 157.7 (s, C-7), 141.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12.8 Hz, C-1), 137.2 (s, C-4), 136.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.8 Hz, C-i), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.8 Hz, C-o), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.0 Hz, C-2), 129.1 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.9 Hz, C-m), 127.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.4 Hz, C-3), 106.2 (s, C-6), , 40.0 (s, C-9), 30.2 (s, C-11), 25.4 (s, C-10).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = –5.56 (s).

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3273 br m, 3050 m, 2924 m, 2857 m, 2365 w, 1636 m, 1580 vs, 1546 s, 1432 m, 1418 m, 1088 m, 1119 m, 803 s, 742 s, 695 s, 667 s, 503.

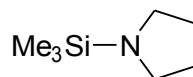
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OP}$ (456.48 g/mol)

Berechnet: C: 68.41 % H: 5.52 % N: 12.27 %

Gefunden: C: 67.06 % H: 5.60 % N: 11.58 %

7.4 Synthesevorschriften zu Kapitel 3

7.4.1 Synthese von Trimethylsilylpyrrolidin (**22**)



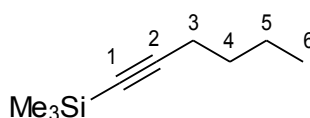
In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 25.0 mL (302 mmol) Pyrrolidin und 42.0 mL (302 mmol) Triethylamin in 200 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden unter Eisbadkühlung 38.6 mL (302 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 mL Toluol über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde danach 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid über eine Schlenkfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Das Produkt wurde bei 60–75 °C und 110 mbar durch eine fraktionierte Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne erhalten. Das Produkt war noch leicht durch das Lösungsmittel Toluol verunreinigt.

Ausbeute: 12.0 g (84.0 mmol, 28 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.93–2.87 (m, 4H, NCH_2), 1.76–1.67 (m, 4H, CH_2), 0.06 (s, 9H, CH_3).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 46.9 (NCH_2), 26.9 (CH_2), –1.4 (CH_3).

7.4.2 Synthese von 1-Trimethylsilyl-1-hexin (**23**)



In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern wurden 25.0 mL (216 mmol) 1-Hexin in 300 mL Diethylether gelöst und auf –10 °C gekühlt. Diese Temperatur wurde für den ganzen Versuch beibehalten. Über einen Zeitraum von 1 h wurden 150 mL (233 mmol) einer 15-prozentigen Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft. Diese Mischung wurde für 1 h gerührt. Anschließend wurden 31.3 mL (245 mmol) Trimethylsilylchlorid zugetropft und diese Mischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufar-

beutung wurde die Mischung mit 300 mL Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit 50 mL Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt und das Produkt bei 100–105 °C und 170 mbar durch eine fraktionierte Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne erhalten.

Ausbeute: 19.6 g (127 mmol, 59 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.24–2.18 (m, 2H, H-3), 1.53–1.34 (m, 4H, H-4, H-5), 0.93–0.87 (m, 3H, H-6), 0.14 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 107.6 (C-1), 84.2 (C-2), 30.7 (C-4), 21.9 (C-5), 19.5 (C-3), 13.5 (C-6), 0.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Si}$ (154.32 g/mol)

Berechnet: C: 70.05 % H: 11.76 %

Gefunden: C: 69.80 % H: 11.63 %

7.4.3 Allgemeine Vorschrift für die Amininierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse

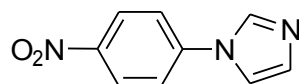
Ein gut ausgeheizter Schlenkkolben wurde mit 350 mg (2.30 mmol) CsF befüllt und unter Vakuum erneut ausgeheizt. Nachdem der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 5 mL Dimethylformamid und ein Magnetührstäbchen zugegeben. Die resultierende Suspension wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden 9.70 mmol des entsprechenden Arylfluorids zugegeben und für 10 min gerührt. Danach wurden 10.2 mmol des entsprechenden trimethylsilylgeschützten Nukleophils zugeben. Die Schlenkkappe wurde durch ein Überdruckventil ersetzt und die Mischung wurde für die angegebene Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die entsprechenden Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten und erzielten Ausbeuten sind den Tabellen 1, 2, 3 und 4 in Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

7.4.4 Charakterisierungsdaten für die Kupplungsprodukte der Amininierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse

Alle Verbindungen wurden nach der, im vorherigen Abschnitt vorgestellten, allgemeinen Vorschrift für die Amininierung von Fluoraromaten durch Fluoridkatalyse synthetisiert.

7.4.4.1 1-(4-Nitrophenyl)-1*H*-imidazol (**15**)

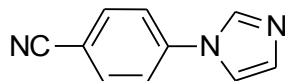


^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.49–7.64 (m, 2H), 7.97 (s, 1H), 8.33–8.38 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 117.6, 121.0, 125.7, 131.7, 135.4, 141.9, 146.2.

Elementaranalyse:	$C_9H_7N_3O_2$ (189.17 g/mol)		
Berechnet:	C: 57.14 %	H: 3.73 %	N: 22.21 %
Gefunden:	C: 57.41 %	H: 3.81 %	N: 22.25 %

7.4.4.2 4-(1*H*-Imidazol-1-yl)benzonitril (**16**)

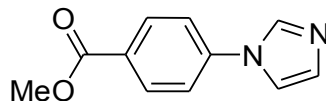


1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.27 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.52–7.57 (m, 2H), 7.78–7.83 (m, 2H), 8.03 (s, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 111.2, 117.6, 117.9, 121.5, 131.6, 134.2, 135.4, 140.6.

Elementaranalyse:	$C_{10}H_7N_3$ (169.18 g/mol)		
Berechnet:	C: 70.99 %	H: 4.17 %	N: 24.84 %
Gefunden:	C: 71.08 %	H: 4.35 %	N: 24.59 %

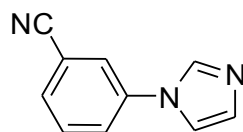
7.4.4.3 4-(1*H*-Imidazol-1-yl)benzoesäuremethylester (**17**)



1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.87 (s, 3H), 7.16 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.38–7.43 (m, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.04–8.11 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.3, 117.6, 120.4, 128.8, 131.0, 131.4, 135.3, 140.6, 165.9.

Elementaranalyse:	$C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202.21 g/mol)		
Berechnet:	C: 65.34 %	H: 4.98 %	N: 13.85 %
Gefunden:	C: 65.34 %	H: 4.91 %	N: 13.70 %

7.4.4.4 3-(1*H*-Imidazol-1-yl)benzonitril (**18**)

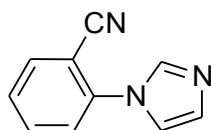
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.61–7.74 (m, 4H), 7.93 (s, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 114.3, 117.5, 117.9, 124.6, 125.6, 130.9, 131.1, 131.4, 135.4, 138.1.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$ (169.18 g/mol)

Berechnet: C: 70.99 % H: 4.17 % N: 24.84 %

Gefunden: C: 70.89 % H: 4.40 % N: 24.56 %

7.4.4.5 2-(1*H*-Imidazol-1-yl)benzonitril (**19**)

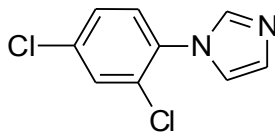
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.27 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.43–7.59 (m, 2H), 7.70–7.79 (m, 1H), 7.81–7.85 (m, 1H), 7.87 (s, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 108.2, 115.9, 119.7, 125.7, 128.5, 130.9, 134.45, 134.6, 136.8, 139.4.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$ (169.18 g/mol)

Berechnet: C: 70.99 % H: 4.17 % N: 24.84 %

Gefunden: C: 70.82 % H: 4.06 % N: 24.53%

7.4.4.6 1-(2,4-Dichlorphenyl)-1*H*-imidazol (**20**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.05 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 7.21 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.29 (dd, J = 2.2, 8.4 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H).

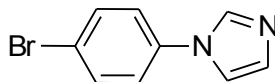
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 120.3, 128.1, 128.4, 129.7, 130.6, 130.7, 133.8, 135.0, 137.4.

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$ (213.06 g/mol)

Berechnet: C: 50.74 % H: 2.84 % N: 13.15 %

Gefunden: C: 50.71 % H: 2.89 % N: 13.05 %

HRMS: m/z [M^+] berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$: 211.9908; gefunden: 211.9900.

7.4.4.7 1-(4-Bromphenyl)-1*H*-imidazol (**21**)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.25 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.29–7.35 (m, 2H), 7.61–7.68 (m, 2H), 7.88 (s, 1H).

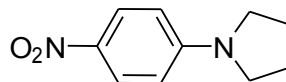
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 118.1, 121.0, 123.0, 130.8, 133.1, 135.5, 136.4.

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_2$ (223.07 g/mol)

Berechnet: C: 48.46 % H: 3.16 % N: 12.56 %

Gefunden: C: 48.67 % H: 3.36 % N: 12.30 %

HRMS: m/z [M^+] berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_2$: 221.9793; gefunden: 221.9789.

7.4.4.8 1-(4-Nitrophenyl)pyrrolidin (**24**)

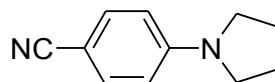
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.03–2.10 (m, 4H), 3.36–3.43 (m, 4H), 6.42–6.51 (m, 2H), 8.07–8.15 (m, 2H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 25.5, 48.0, 110.5, 126.4, 136.6, 151.9.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (192.21 g/mol)

Berechnet: C: 62.49 % H: 6.29 % N: 14.57%

Gefunden: C: 62.65 % H: 6.40 % N: 14.54 %

7.4.4.9 4-(Pyrrolidin-1-yl)benzonitril (**25**)

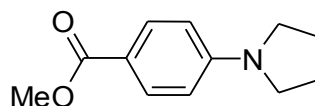
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.99–2.07 (m, 4H), 3.30–3.34 (m, 4H), 6.47–6.51 (m, 2H), 7.41–7.46 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 25.5, 47.6, 96.7, 111.5, 121.1, 133.5, 150.1.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (172.23 g/mol)

Berechnet: C: 76.71 % H: 7.02 % N: 16.27%

Gefunden: C: 76.73 % H: 7.01 % N: 16.18 %

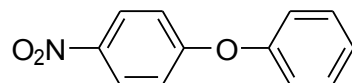
7.4.4.10 4-(Pyrrolidin-1-yl)benzoesäuremethylester (**26**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.98–2.06 (m, 4H), 3.32–3.35 (m, 4H), 3.85 (s, 3H), 6.47–6.52 (m, 2H), 7.85–7.94 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 25.5, 47.7, 51.4, 110.9, 116.7, 131.5, 151.1, 167.7.

Elementaranalyse:	$C_{12}H_{15}NO_2$ (205.25 g/mol)		
Berechnet:	C: 70.22 %	H: 7.37 %	N: 6.82%
Gefunden:	C: 69.96 %	H: 7.20 %	N: 6.58 %

7.4.4.11 1-Nitro-4-phenoxybenzol (**27**)

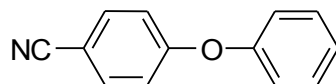


1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.86–6.90 (m, 2H), 6.98 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.14 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.30–7.34 (m, 2H), 8.05–8.08 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 117.1, 120.5, 125.4, 125.9, 130.3, 142.6, 154.7, 163.3.

Elementaranalyse:	$C_{12}H_9NO_3$ (215.20 g/mol)		
Berechnet:	C: 66.97 %	H: 4.22 %	N: 6.51%
Gefunden:	C: 67.06 %	H: 4.26 %	N: 6.50 %

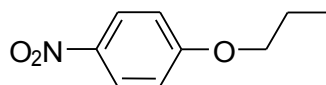
7.4.4.12 4-Phenoxybenzonitril (**28**)



1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.98–7.02 (m, 2H), 7.05–7.08 (m, 2H), 7.21–7.25 (m, 1H), 7.39–7.43 (m, 2H), 7.57–7.60 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 106.1, 118.1, 118.7, 120.4, 125.1, 130.3, 134.1, 155.0, 161.7.

Elementaranalyse:	$C_{13}H_9NO$ (195.22 g/mol)		
Berechnet:	C: 79.98 %	H: 4.65 %	N: 7.17%
Gefunden:	C: 80.02 %	H: 4.83 %	N: 7.32 %

7.4.4.13 1-Nitro-4-propoxybenzol (**29**)

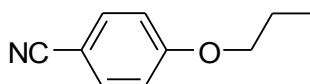
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.02–1.06 (m, 3H), 1.76–1.90 (m, 2H), 3.98–4.02 (m, 2H), 6.91–6.94 (m, 2H), 8.11–8.22 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 10.4, 22.4, 70.4, 114.4, 125.9, 141.3, 164.3.

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (181.19 g/mol)

Berechnet: C: 59.66 % H: 6.12 % N: 7.73%

Gefunden: C: 59.45 % H: 6.05 % N: 7.60 %

7.4.4.14 4-Propoxybenzonitril (**30**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.03 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 1.77–1.87 (m, 1H), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 8.8 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 10.4, 22.4, 69.9, 103.6, 115.2, 119.4, 134.0, 162.5.

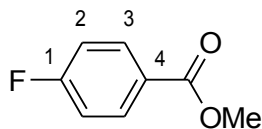
Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$ (161.20 g/mol)

Berechnet: C: 74.51 % H: 6.88 % N: 8.69%

Gefunden: C: 74.59 % H: 6.86 % N: 8.98 %

7.5 Synthesevorschriften zu Kapitel 4

7.5.1 Synthese von 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**31**)



In einem 1-Liter-Kolben mit Rückflusskühler wurden 65.0 g (464 mmol) 4-Fluorbenzoesäure mit 300 mL Methanol und 60 mL konzentrierter Schwefelsäure für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz langsam auf 200 mL Eiswasser gegeben. Die Mischung wurde mit 200 mL Dichlormethan versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen (jeweils 100 mL). Das Produkt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 66.7 g (432 mmol, 93 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.07–8.00 (m, 2H, H-3), 7.12–7.06 (m, 2H, H-2), 3.89 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 166.2 (s, CO), 165.8 (d, $^1J_{\text{FC}}$ = 253.5 Hz, C-1), 132.2 (d, $^3J_{\text{FC}}$ = 9.3 Hz, C-3), 126.5 (d, $^4J_{\text{FC}}$ = 3.1 Hz, C-4), 115.6 (d, $^2J_{\text{FC}}$ = 22.0 Hz, C-2), 52.3 (s, CH_3).

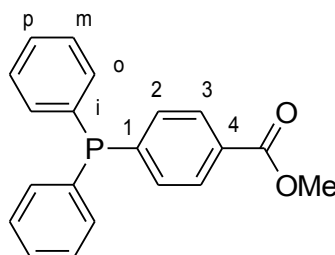
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2955 w, 1919 w, 1718 vs (CO), 1600 s, 1508 s, 1435 s, 1408 w, 1271 vs, 1229 s, 1153 s, 1109 s, 1090 s, 1014 m, 967 m, 853 s, 765 vs, 687 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_7\text{FO}_2$ (154.14 g/mol)

Berechnet: C: 62.34 % H: 4.58 %

Gefunden: C: 62.55 % H: 4.82 %

7.5.2 Synthese von 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester (**32**)



In einem Dreihalskolben mit Absaugstück und Tropftrichter wurden 8.00 g aktiviertes Cäsiumfluorid in 140 mL trockenem DMF für 30 min gerührt. Anschließend wurden 35.0 mL (41.7 g; 270 mmol) 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**31**) zugegeben. Über den Tropftrichter wurden 71.0 mL (71.6 g; 277 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**) langsam unter Wasserbadkühlung zur Reaktionsmischung getropft. Der Ansatz wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Mischung mit 200 mL einer 10-prozentigen Salzsäurelösung und 200 mL Dichlormethan versetzt. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 100 mL einer 10-prozentigen Salzsäurelösung und dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Das Produkt wurde dann mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, die über Nacht zu einem farblosen Feststoff erstarrt. Falls das Produkt mit Diphenylphosphin oder DMF verunreinigt ist, kann es durch Waschen mit Pentan aufgereinigt werden.

Ausbeute: 83.1 g (259 mmol, 96 %); Aussehen: farbloser Feststoff.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.99–7.97 (m, 2H, H-3), 7.40–7.31 (m, 12H, ArH), 3.91 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (s, CO), 144.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 14.0 Hz, C-1), 136.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz, C-i), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.8 Hz, C-o), 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.7 Hz, C-2), 130.1 (s, C-4), 129.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.2 Hz, C-3), 129.3 (s, C-p), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8.4 Hz, C-m), 52.3 (s, CH_3).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = –4.65 (s).

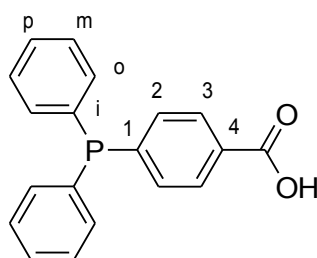
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3066 w, 2998 w, 2950 w, 1718 vs (CO), 1596 m, 1560 w, 1476 m, 1432 s, 1392 m, 1277 vs, 1180 m, 1107 m, 1087 s, 1017 s, 965 m, 847 m, 857 m, 826 m, 760 m, 750 s, 742 vs, 719 m, 692 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (320.32 g/mol)

Berechnet: C: 74.99 % H: 5.35 %

Gefunden: C: 74.86 % H: 5.59 %

7.5.3 Synthese von 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure (**33**)



In einem 1-Liter-Kolben mit Hahn und Rückflußkühler wurden 20.0 g (62.4 mmol) 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester (**32**) in einer entgasten Mischung aus 700 mL Methanol, 80 g Kaliumhydroxid und 120 mL Wasser für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Eisbadkühlung vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 200 mL Wasser und 400 mL Dichlormethan versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Sollten sich die Phasen nach Zugabe der Natriumhydrogencarbonatlösung nicht mehr trennen lassen, muss wieder tropfenweise konzentrierte Salzsäure zugegeben werden, bis sich die Phasen wieder auftrennen. Die organische Phase wurde anschließend noch dreimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung (jeweils 100 mL) gewaschen, bis das Waschwasser nur noch schwach sauer war (pH = 5–6). Das Produkt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 18.80 g (61.3 mmol, 98 %); Aussehen: farbloser Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, H-3), 7.41–7.29 (m, 12H, ArH).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 172.2 (s, CO), 145.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 14.7 Hz, C-1), 136.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.4 Hz, C-i), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20.1 Hz, C-o), 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.6 Hz, C-2), 130.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.3 Hz, C-3), 129.4 (s, C-p), 129.2 (s, C-4), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.2 Hz, C-m).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = –4.18 (s).

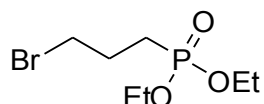
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2836 w, 2550 w, 1684 vs (CO), 1595 s, 1557 w, 1478 w, 1431 s, 1422 m, 1394 m, 1316 s, 1295 s, 1184 w, 1132 w, 1115 w, 1085 w, 1068 w, 1017 m, 939 m, 852 m, 816 w, 763 s, 744 vs, 694 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (306.29 g/mol)

Berechnet: C: 74.51 % H: 4.94 %

Gefunden: C: 74.90 % H: 5.08 %

7.5.4 Synthese von 3-Brompropyl-1-phosphonsäurediethylester (**34**)



In einem 250-mL-Kolben mit Rückflußkühler wurden 100 mL (198 g, 0.98 mol) 1,3-Dibrompropan und 43 mL (41.7 g, 0.25 mol) Triethylphosphit für 4 h bei 155 °C gerührt. Zur Aufreinigung des Reaktionsgemischs wurde der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und das Produkt mittels fraktionierter Vakuumdestillation isoliert. Zuerst wurde Bromethan, das als Nebenprodukt entsteht, erhalten, anschließend destillierte bei ca. 35 °C 1,3-Dibrompropan über. Bei 100–110 °C und $9.5 \cdot 10^{-1}$ mbar wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 41.0 g (158 mmol, 63 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.09–3.94 (m, 4H, OCH_2), 3.46–3.30 (m, 2H, BrCH_2), 2.14–1.98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.85–1.75 (m, 2H, PCH_2), 1.31–1.13 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 61.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.2 Hz, OCH_2), 33.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 18.6 Hz, BrCH_2), 25.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.0 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 142.6 Hz, PCH_2), 16.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.8 Hz, CH_3).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 31.15 (s).

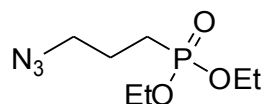
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2981 w, 1438 w, 1392 w, 1227 s, 1163 m, 1097 w, 1021 vs, 954 vs, 859 w, 782 s, 703 w.

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BrO}_3\text{P}$ (259.08 g/mol)

Berechnet: C: 32.45 % H: 6.22 %

Gefunden: C: 32.16 % H: 6.31 %

7.5.5 Synthese von 3-Azidopropyl-1-phosphonsäurediethylester (**35**)



In 100 mL entgastem Aceton wurden 30.0 g (116 mmol) 3-Brompropyl-1-phosphonsäurediethylester (**34**) gelöst und mit 15.0 g (230 mmol) Natriumazid versetzt und für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und getrocknet.

Ausbeute: 25.5 g (115 mmol, 99 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.15–3.96 (m, 4H, OCH_2), 3.38–3.29 (m, 2H, CH_2N), 1.90–1.71 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.32–1.25 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 61.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.5 Hz, OCH_2), 51.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 16.6 Hz, N_3CH_2), 22.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 142.7 Hz, PCH_2), 22.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.7 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 16.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.8 Hz, CH_3).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 31.44 (s).

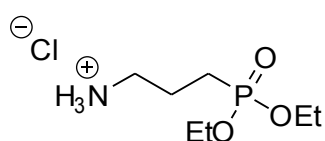
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 2982 \text{ m}$, $2094 \text{ vs} (\text{N}_3)$, 1445 w , 1392 w , 1368 w , 1349 w , 1236 s , 1163 m , 1097 m , 1018 vs , 953 vs , 781 s , 703 w .

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (221.19 g/mol)

Berechnet: C: 38.01 % H: 7.29 % N: 19.00 %

Gefunden: C: 37.88 % H: 7.40 % N: 18.98 %

7.5.6 Synthese von 3-Aminopropyl-1-phosphonsäurediethylesterhydrochlorid (**36**)



In einem 500-mL-Rundkolben wurden 21.5 g (97 mmol) 3-Azidopropyl-1-phosphonsäurediethylester (**35**) mit 400 mL THF versetzt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 40.0 g (152 mmol) Triphenylphosphan gegeben und für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 12 mL Wasser zugesetzt und die Mischung für 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 100 mL einer 1-molaren Salzsäurelösung versetzt. Nach der Zugabe von 90 mL Wasser und 100 mL Dichlormethan wurden die Mischung fünfmal im Scheidetrichter mit jeweils 40 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde am Rotationsverdampfer einrotiert. Der Rückstand wurde in 40 mL Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wurde über eine kleine Säule aus Kieselgel in einen Kolben filtriert und gut mit Dichlormethan nachgewaschen. Zuletzt wurde das Lösungsmittel wieder am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an der Pumpe getrocknet. Das Produkt ist stark hygroskopisch und sollte kühl gelagert werden (Eisfach). Das Produkt enthält immer auch Anteile an Wasser.

Ausbeute: 23.25 g (Produkt enthält 0.65 Moleküle H_2O auf 1 Produktmolekül) (95 mmol, 98 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit, kristallisiert in der Kälte langsam aus zu einem wachsartigen farblosen Feststoff.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (br s, 3H, NH_3), 3.93–3.82 (m, 4H, OCH_2), 2.96–2.88 (m, 2H, CH_2N_3), 1.91–1.74 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.13–1.08 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 62.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.5 Hz, OCH_2), 39.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 17.6 Hz, NCH_2), 22.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 141.4 Hz, PCH_2), 20.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 16.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.9 Hz, CH_3).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 31.83 (s).

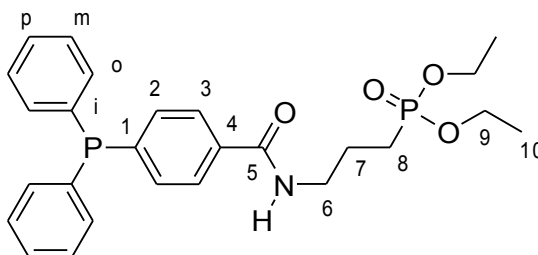
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2981 m, 2907 m, 1614 w, 1474 w, 1445 w, 1393 w, 1368 w, 1200 m, 1161 m, 1096 w, 1018 vs, 964 vs, 783 m, 704 w.

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{ClNO}_3\text{P} \cdot 0.65 \text{H}_2\text{O}$ (243.36 g/mol)

Berechnet: C: 34.55 % H: 8.14 % N: 5.76 %

Gefunden: C: 34.50 % H: 8.26 % N: 5.71 %

7.5.7 Synthese von 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester (**37**)



In einem Schlenkkolben wurden 10.86 g (44.6 mmol) 3-Aminopropyl-1-phosphonsäurediethylesterhydrochlorid (**36**) und 11.7 mL (84.4 mmol) Triethylamin in 20 mL Dichlormethan gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben wurden 9.60 g (31.3 mmol) 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure (**33**), 7.20 g (37.6 mmol) *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimidhydrochlorid und 150 mg (1.22 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 50 mL Dichlormethan gelöst. Der Inhalt des ersten Schlenkkolbens wurde mittels einer Pipette in den zweiten Schlenkkolben transferiert. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 150 mL 1-molarer Salzsäure und 100 mL Diethylether versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase anschließend zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit 1-molarer Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit

Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.4 g (23.6 mmol, 75 %); Aussehen: farbloser Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.83–7.76 (m, 2H, H-3), 7.37–7.27 (m, 12H, ArH), 4.14–3.99 (m, 4H, H-9), 3.59–3.52 (m, 2H, H-6), 2.01–1.79 (m, 4H, H-7, H-8), 1.32–1.26 (m, 6H, H-10).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 167.2 (s, C-5), 141.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 13.1 Hz, C-1), 136.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz, C-i), 134.6 (s, C-4), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20.0 Hz, C-o), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.9 Hz, C-2), 129.1 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.3 Hz, C-m), 127.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.5 Hz, C-3), 61.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, C-9), 40.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.1 Hz, C-6), 23.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 141.4 Hz, C-8), 22.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.6 Hz, C-7), 16.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.0 Hz, C-10).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 32.93 (s, $\text{PO}(\text{OEt})_2$), –5.02 (s, PPh_2R).

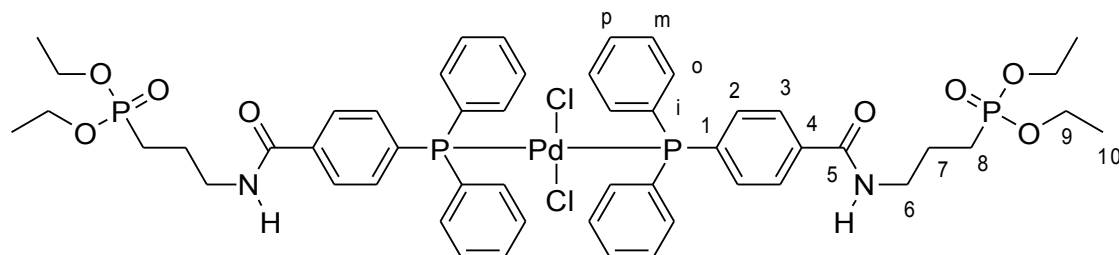
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3287 m (NH), 2984 w, 2937 w, 1655 vs (CO), 1597 m, 1550 s, 1479 m, 1434 m, 1391 m, 1302 s, 1235 vs, 1219 s, 1174 m, 1091 m, 1023 vs, 961 vs, 852 m, 817 s, 743 vs, 696 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{P}_2$ (483.48 g/mol)

Berechnet: C: 64.59 % H: 6.46 % N: 2.90 %

Gefunden: C: 64.38 % H: 6.60 % N: 2.86 %

7.5.8 Synthese von Dichloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester]palladium(II) (**38**)



In einem Schlenkkolben wurden 254 mg (525 μmol) 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester (**37**) in 5 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung aus 97.2 mg (253 μmol) Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) und 5 mL Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 286 mg (250 μmol , 99 %); Aussehen: gelber Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.87–7.79 (m, 4H, H-3), 7.76–7.35 (m, 24H, ArH), 4.14–3.97 (m, 8H, H-9), 3.59–3.49 (m, 4H, H-6), 1.99–1.72 (m, 8H, H-7, H-8), 1.32–1.24 (m, 12H, H-10).

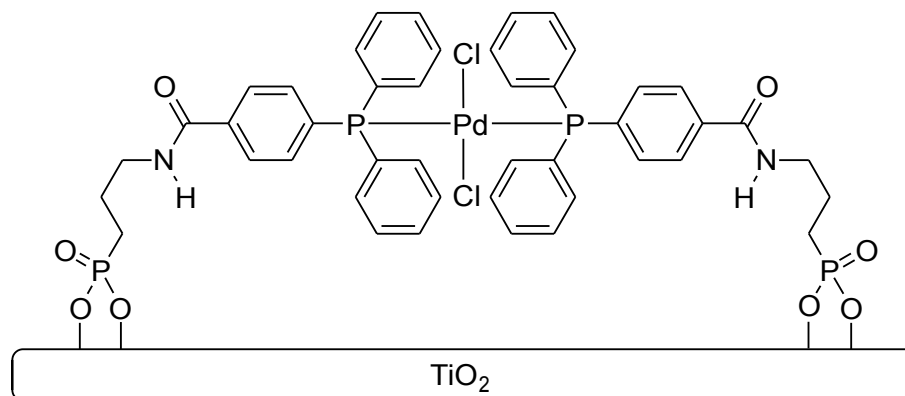
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 166.9 (s, C-5), 136.3 (s, C-4), 135.2 (m, C-o), 135.0 (m, C-2), 133.5 (m, C-1), 131.0 (s, C-p), 129.0 (m, C-i), 128.4 (m, C-m), 126.7 (m, C-3), 62.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.8 Hz, C-9), 40.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.4 Hz, C-6), 23.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 141.5 Hz, C-8), 22.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.9 Hz, C-7), 16.6 (d, $^3J_{\text{P}}$ = 6.2 Hz, C-10).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 33.14 (s, $\text{PO}(\text{OEt})_2$), 23.90 (s, P-Pd).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3310 m (NH), 3059 w, 2988 w, 2905 w, 1655 s (CO), 1599 w, 1537 s, 1490 m, 1482 m, 1435 m, 1392 w, 1291 m, 1227 s, 1214 s, 1097 s, 1044 s, 1013 vs, 968 vs, 832 m, 748 s, 721 s, 693 vs.

Elementaranalyse:	$C_{52}H_{62}Cl_2N_2O_8P_4Pd$ (1144.28 g/mol)		
Berechnet:	C: 54.58 %	H: 5.46 %	N: 2.45 %
Gefunden:	C: 54.64 %	H: 5.55 %	N: 2.43 %

7.5.9 Synthese von Katalysator **39** - Immobilisierung von **38** auf TiO_2



In einem Schlenkkolben wurden 6.00 g AEROXIDE® TiO_2 P90 und 1.00 g (874 μ mol) Dichloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester]palladium(II) (**38**) in einer Mischung aus 80 mL Toluol und 10 mL Dichlormethan für 20 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung durch Zentrifugieren abgetrennt und die modifizierten Titandioxidnanopartikel fünfmal mit Dichlormethan gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: $C_{44}H_{42}Cl_2N_2O_8P_4Pd$ (1028.03 g/mol) auf TiO_2

Gefunden: C: 6.32 % H: 0.81 % N: 0.33 %

ausgehend vom Stickstoffgehalt ergibt sich eine Beladung von 0.12 mmol/g.

weitere Charakterisierungsdaten: siehe Abschnitt 4.3.3.

7.5.10 Allgemeine Vorschrift für die Suzuki-Miyaura-Kupplung

Ein Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen wurde mit 390 mg (1.2 mmol) Cs_2CO_3 , 182 mg (1.5 mmol) Phenylboronsäure, 5 mL 1,4-Dioxan und dem entsprechenden Katalysator (1.0 Mol%) befüllt. Die Mischung wurde dreimal entgast und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde 1.0 mmol des entsprechenden Arylhalogenids zugegeben und die Mischung bei 80 °C für die ange-

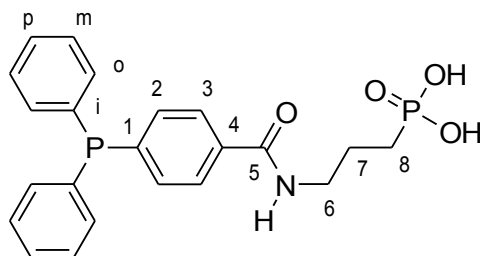
bene Zeit gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Katalysator durch Zentrifugieren abgetrennt. Anschließend wurde der Katalysator zweimal mit je 10 mL Methanol und einmal mit 10 mL Dichlormethan gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Die entsprechenden Reaktionszeiten und erzielten Ausbeuten sind den Tabellen 9 und 10 in Abschnitt 4.3.4 und den Tabellen 16 und 18 in Abschnitt 4.5.4 zu entnehmen. Teilweise weichen die Einwaagen und Waschschrirte von der hier vorgestellten allgemein Vorschrift ab. Sofern dies der Fall ist, ist dies bei der entsprechenden Tabelle angegeben.

Isolierung der Produkte

Zur Aufarbeitung wurde der Katalysator durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Katalysator wurde viermal mit 10 mL Dichlormethan und einmal mit 10 mL Wasser gewaschen. Die Reaktionslösung und die Waschlösungen wurden vereinigt. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 5 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

7.5.11 Synthese von 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure (**40**)



Zu einer Lösung aus 60 mL Dichlormethan und 7.00 g (14.5 mmol) 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester (**37**) wurde über einen Zeitraum von 1 h langsam 7.50 mL (56.8 mmol) Trimethylbromsilan zugetropft. Diese Mischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel und der Rest an Trimethylbromsilan im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 150 mL 1-molarer Natriumhydroxidlösung versetzt. Zu dieser Suspension wurden 100 mL Dichlormethan gegeben und das Zweiphasengemisch für 10 min heftig gerührt. Anschließend wurde solange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis kein weiterer Feststoff mehr ausfiel und ein pH-Wert von 1 erreicht war. Der Feststoff wurde

abfiltriert, mehrmals mit Wasser, Aceton und Dichlormethan gewaschen und anschließend für mehrere Stunden im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Das Produkt oxidiert leicht und sollte kühl gelagert werden (Eisfach).

Ausbeute: 6.05 g (14.2 mmol, 98 %); Aussehen: feinpulvriger, farbloser Feststoff.

^1H NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 7.77\text{--}7.73$ (m, 2H, H-3), 7.36–7.25 (m, 12H, ArH), 3.47–3.41 (m, 2H, H-6), 1.92–1.83 (m, 2H, H-7), 1.79–1.71 (m, 2H, H-8).

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 169.2$ (s, C-5), 142.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, C-1), 136.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, C-i), 134.8 (s, C-4), 134.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, C-o), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.1$ Hz, C-2), 129.7 (s, C-p), 129.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, C-m), 127.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, C-3), 40.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz, C-6), 25.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138.8$ Hz, C-8), 23.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, C-7).

^{31}P NMR (243 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 30.54$ (s, $\text{PO}(\text{OH})_2$), -4.66 (s, PPh_2R).

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3313$ m (NH), 3051 m, 2927 m, 2693 m (POH), 2205 m, 1815 w, 1708 m (CO), 1596 m, 1541 s, 1481 m, 1434 s, 1319 m, 1278 m, 1197 m, 1141 m, 1030 m, 998 vs, 944 vs, 851 m, 744 vs, 724 s, 692 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{P}_2$ (427.37 g/mol)

Berechnet: C: 61.83 % H: 5.42 % N: 3.28 %

Gefunden: C: 60.36 % H: 5.66 % N: 3.30 %

Die Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten bei der Elementaranalyse beruht auf einer geringen Verunreinigung an Dichlormethan. Dieser Rest an Dichlormethan lässt sich aufgrund der Polarität der Phosphonsäuregruppen auch nicht durch längeres Trocknen entfernen. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich eine Verunreinigung von 1 Molekül Dichlormethan auf 10 Produktmoleküle. Mit dieser Annahme erhält man eine berechnete Elementaranalyse, die sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmt:

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{P}_2 \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (435.86 g/mol)

Berechnet: C: 60.90 % H: 5.37 % N: 3.21 %

Gefunden: C: 60.36 % H: 5.66 % N: 3.30 %

7.5.12 Untersuchungen zur Stabilität von Phosphonsäuren und Phosphonsäurealkylestern auf Metalloxiden

Immobilisierung von **37** auf verschiedenen Trägermaterialien

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.21 mmol) 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäurediethylester (**37**) und 500 mg des entsprechenden Trägermaterials (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Fe_2O_3), in einer Mischung aus 8 mL Toluol und 2 mL Dichlormethan für 24 h bei 80 °C gerührt.

Nach der Reaktion wurde die Reaktionslösung durch Zentrifugieren bzw. Abdekantieren vom synthetisierten Material abgetrennt. Die weitere Aufreinigung erfolgte je nach Trägermaterial unterschiedlich:

- für TiO_2 : fünfmal mit 1:1 Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ waschen, dann einmal mit Aceton waschen.
- für Al_2O_3 : fünfmal mit 1:1 Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ waschen, dann einmal mit Aceton waschen.
- für ZrO_2 : Soxhlet-Extraktion mit 1:1 Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ für 20 h.
- für Fe_2O_3 : einmal mit 1:1 Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ waschen, dann viermal mit Aceton waschen.

Anschließend wurden alle Materialien für 10 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Immobilisierung von **40** auf verschiedenen Trägermaterialien

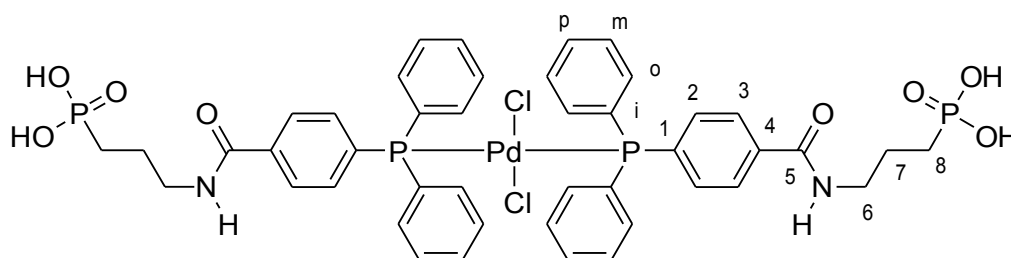
In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.23 mmol) 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure (**40**) und 500 mg des entsprechenden Trägermaterials (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Fe_2O_3) in einer Mischung aus 5 mL Methanol und 5 mL Dichlormethan für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im obigen Abschnitt für die entsprechenden Trägermaterialien beschrieben.

Untersuchung der Stabilität der synthetisierten Hybridmaterialien gegenüber basischen Bedingungen

In einem Becherglas wurden 100 mg des vorher synthetisierten Hybridmaterials mit 400 mg Cs_2CO_3 in 10 mL Wasser für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Reaktionslösung wurde durch Abzentrifugieren bzw. Abdekantieren vom synthetisierten

Material abgetrennt. Anschließend wurden alle Materialien zweimal mit Wasser und zweimal mit Aceton gewaschen und für 10 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

7.5.13 Synthese von Dichloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure]palladium(II) (**41**)



In einem Schlenkkolben wurden 220 mg (514 μmol) 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure (**40**) in 5 mL Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung aus 98.0 mg (257 μmol) Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) und 5 mL Dichlormethan gegeben. Anschließend wurden 2 mL Methanol zugegeben und die nun klare gelbe Lösung für 40 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 20 mL Dichlormethan und viermal mit je 20 mL Diethylether gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 263 mg (255 μmol , 99 %); Aussehen: gelber Feststoff.

^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.77–8.67 (m, 2H, NH), 7.92–7.86 (m, 4H, H-3), 7.70–7.27 (m, 24H, ArH), 3.34–3.27 (m, 4H, H-6), 1.77–1.69 (m, 4H, H-7), 1.61–1.53 (m, 4H, H-8).

^{13}C NMR (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 165.6 (s, C-5), 136.6 (s, C-4), 134.7 (m, C-o), 134.2 (m, C-2), 132.5 (m, C-1), 131.1 (s, C-p), 128.7 (m, C-i), 128.5 (m, C-m), 126.9 (m, C-3), 40.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 17.3 Hz, C-6), 25.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 136.7 Hz, C-8), 23.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.2 Hz, C-7).

^{31}P NMR (243 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 33.55 (br s, P-Pd cis), 27.83 (br s, $\text{PO}(\text{OH})_2$ cis), 27.72 (br s, $\text{PO}(\text{OH})_2$ trans), 24.87 (br s, P-Pd trans).

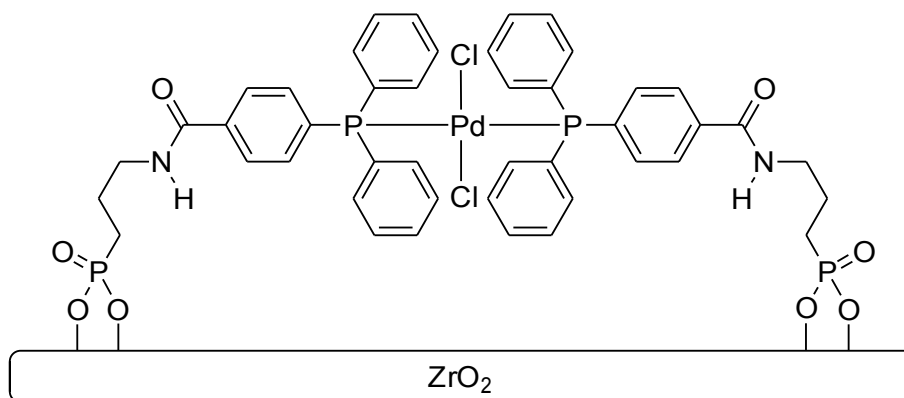
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3293 \text{ w}, 3054 \text{ w}, 2869 \text{ w}, 2268 \text{ w}, 1707 \text{ w}, 1630 \text{ m}, 1599 \text{ m}, 1535 \text{ s}, 1482 \text{ m}, 1434 \text{ s}, 1390 \text{ w}, 1308 \text{ m}, 1149 \text{ m}, 1094 \text{ vs}, 982 \text{ vs}, 933 \text{ vs}, 844 \text{ m}, 744 \text{ m}, 694 \text{ vs}.$

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Pd}$ (1032.07 g/mol)
 Berechnet: C: 51.20 % H: 4.49 % N: 2.71 %
 Gefunden: C: 48.95 % H: 4.92 % N: 2.51 %

Die Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten bei der Elementaranalyse beruht auf einer geringen Verunreinigung an Dichlormethan und Diethylether. Diese Lösungsmittel lassen sich aufgrund der Polarität der Phosphonsäuregruppen auch nicht durch längeres Trocknen entfernen. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich eine Verunreinigung von 1 Molekül Dichlormethan auf 2 Produktmoleküle. Mit dieser Annahme und unter Vernachlässigung der noch vorhandenen geringen Reste an Diethylether erhält man eine berechnete Elementaranalyse, die sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmt:

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Pd} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1074.54 g/mol)
 Berechnet: C: 49.74 % H: 4.41 % N: 2.61 %
 Gefunden: C: 48.95 % H: 4.92 % N: 2.51 %

7.5.14 Synthese von Katalysator **42** - Immobilisierung von **41** auf ZrO_2



In einem Schlenkkolben wurden 4.00 g Zirkoniumdioxid (ZrO_2 Catalyst Support; Alfa Aesar) und 0.60 g (581 μmol) Dichloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoylamino]-propyl-1-phosphonsäure]palladium(II) (**41**) in einer Mischung aus 40 mL Methanol und 40 mL Dichlormethan für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Hybrid-

material wurde mittels Soxhlet-Extraktion mit einer 1:1 Mischung aus Methanol und Dichlormethan für 20 h aufgereinigt. Anschließend wurde das Material bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

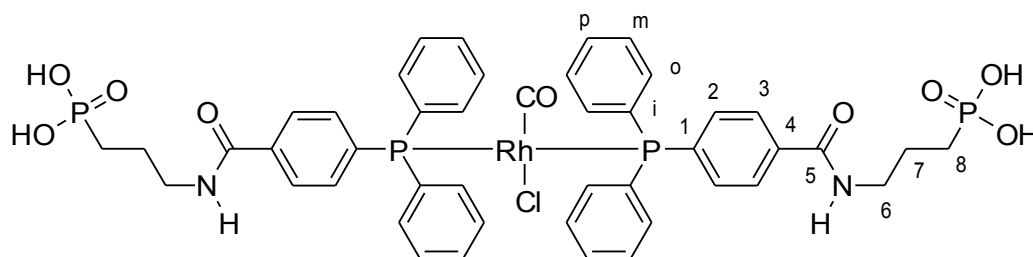
Elementaranalyse: $C_{44}H_{42}Cl_2N_2O_8P_4Pd$ (1028.03 g/mol) auf ZrO_2

Gefunden: C: 5.77 % H: 0.74 % N: 0.32 %

ausgehend vom Stickstoffgehalt ergibt sich eine Beladung von 0.11 mmol/g.

weitere Charakterisierungsdaten: siehe Abschnitt 4.5.3.

7.5.15 Synthese von Carbonylchloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure]rhodium(I) (**43**)



In einem Schlenkkolben wurden 220 mg (514 μ mol) 3-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphonsäure (**40**) in 5 mL Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung aus 50.0 mg (129 μ mol) Bis[(dicarbonyl)- μ -chloridorhodium(I)] und 5 mL Dichlormethan gegeben. Anschließend wurde 1 mL Methanol zugegeben und die nun klare gelbe Lösung für 40 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 20 mL Dichlormethan und viermal mit je 20 mL Diethylether gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Der Komplex zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam und sollte daher kühl gelagert werden (Eisfach).

Ausbeute: 254 mg (249 μ mol, 97 %); Aussehen: gelber Feststoff.

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$ + CD_3OD): δ = 7.83–7.78 (m, 4H, H-3), 7.75–7.66 (m, 12H, ArH), 7.47–7.36 (m, 12H, ArH), 3.45–3.40 (m, 4H, H-6), 1.91–1.83 (m, 4H, H-7), 1.79–1.70 (m, 4H, H-8).

^{13}C NMR (151 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 187.4$ (dt, $^1J_{\text{RhC}} = 73.4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, CO), 168.7 (s, C-5), 137.4 (m, C-1), 136.4 (s, C-4), 135.3 (m, C-o), 135.1 (m, C-2), 132.6 (m, C-i), 131.2 (s, C-p), 129.0 (m, C-m), 127.4 (m, C-3), 40.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz, C-6), 25.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138.7$ Hz, C-8), 23.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, C-7).

^{31}P NMR (243 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 30.48$ (s, $\text{PO}(\text{OH})_2$), 30.38 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 127.0$ Hz, P-Rh).

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3299$ w, 3053 w, 2867 w, 2281 w, 1974 vs (CO), 1630 m, 1599 m, 1535 s, 1482 m, 1434 s, 1390 w, 1307 m, 1150 s, 1114 m, 1094 vs, 979 vs, 932 vs, 845 s.

Elementaranalyse:	$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{ClN}_2\text{O}_9\text{P}_4\text{Rh}$ (1021.11 g/mol)		
Berechnet:	C: 52.93 %	H: 4.54 %	N: 2.74 %
Gefunden:	C: 50.62 %	H: 5.08 %	N: 2.48 %

Die Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten bei der Elementaranalyse beruht darauf, dass das Produkt noch Dichlormethan, Diethylether und Wasser enthält. Diese Lösungsmittel lassen sich aufgrund der Polarität der Phosphonsäuregruppen auch nicht durch längeres Trocknen entfernen. Da sich das Produkt auch nur in deuterierten Lösungsmitteln löst, die bereits durch Wasser verunreinigt sind, lässt sich der Anteil an Wassermolekülen pro Produktmolekül auch nicht über NMR-Spektroskopie bestimmen. Nimmt man eine Verunreinigung mit 3 Molekülen Wasser pro Produktmolekül an und vernachlässigt die noch vorhandenen geringen Reste an Diethylether und Dichlormethan, erhält man eine berechnete Elementaranalyse, die sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmt:

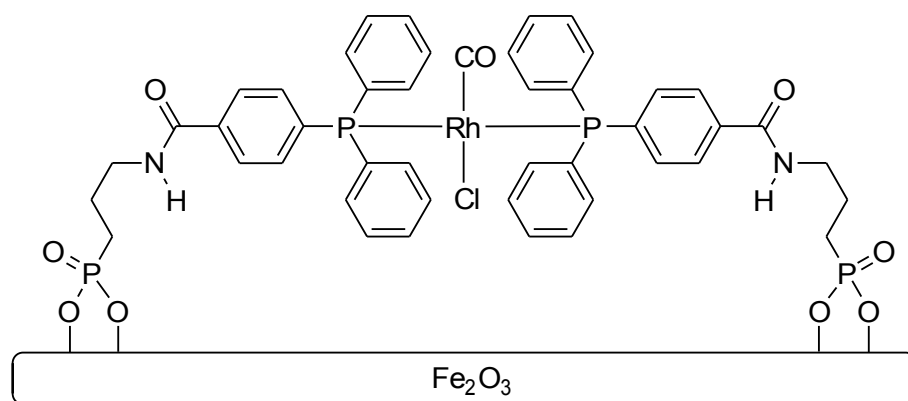
Elementaranalyse:	$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{ClN}_2\text{O}_9\text{P}_4\text{Rh} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (1075.15 g/mol)		
Berechnet:	C: 50.27 %	H: 4.87 %	N: 2.61 %
Gefunden:	C: 50.62 %	H: 5.08 %	N: 2.48 %

7.5.16 Synthese der superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikel (44)

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Schutzgasatmosphäre 0.50 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1.00 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 40 mL entgastem Isopro-

panol gelöst. Die klare rote Lösung wurde für 15 min gerührt und anschließend auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden 20 mL 25-prozentiges Ammoniakwasser mit einer Geschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde zugetropft. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Mischung für 3 h bei 80 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Magneten abdekantiert. Der zurückbleibende Feststoff wurde sechsmal mit Methanol, zweimal mit Wasser und dreimal mit Methanol gewaschen. Die Eisenoxidnanopartikel wurden als Methanolsuspension gelagert und zeitnah verwendet.

7.5.17 Synthese von Katalysator **45** - Immobilisierung von **43** auf **44**



Die synthetisierten Eisenoxidnanopartikel wurden in einen Schlenkkolben transferiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Anschließend wurden je 8 mL Methanol und Dichlormethan zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 100 mg (98 μmol) Carbonylchloridobis[3-[4-(diphenylphosphanyl)benzoylamino]propyl-1-phosphon - säure]rhodium(I) (**43**) gegeben. Die Mischung wurde für 24 h gerührt und dabei fünfmal für 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die überstehende Lösung mit Hilfe eines Magneten abdekantiert. Die Partikel wurden dreimal mit einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Methanol gewaschen. Zwischen den einzelnen Waschschritten wurden die Suspension mit Ultraschall behandelt. Nach dem Waschen wurde das Hybridmaterial bei 50 °C im Vakuum getrocknet und an der Luft gelagert.

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{O}_9\text{P}_4\text{Rh}$ (1018.12 g/mol) auf Fe_2O_3

Gefunden: C: 7.19 % H: 0.88 % N: 0.43 %

ausgehend vom Stickstoffgehalt ergibt sich eine Beladung von 0.15 mmol/g.

weitere Charakterisierungsdaten: siehe Abschnitt 4.6.3.

7.5.18 Allgemeine Vorschrift für die Hydrierung von Alkenen

In 3 mL Isopropanol wurden 0.5 mmol des Alkens gelöst und dann 1.0 Mol% des Katalysators zugesetzt. Die Apparatur wurde dreimal entgast und mit Wasserstoff beschickt. Die Hydrierung erfolgte mittels eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons, der mit dem Kolben verbunden war. Die Probenentnahme zur Reaktionsverfolgung mittels GC-MS erfolgte mit Hilfe einer Spritze durch eine Septum. Für die Hydrierung wurde die Mischung für die angegebene Zeit gerührt bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Magneten abgetrennt und der Katalysator zweimal mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die entsprechenden Reaktionszeiten, Temperaturen und erzielten Ausbeuten sind den Tabellen 21 und 22 in Abschnitt 4.6.4 zu entnehmen. Teilweise weichen die Einwaagen von der hier vorgestellten allgemein Vorschrift ab. Sofern dies der Fall ist, ist dies bei der entsprechenden Tabelle angegeben.

7.5.19 Übersicht für die ^{31}P -NMR-Daten der phosphonsäurefunktionalisierten Liganden und Komplexe

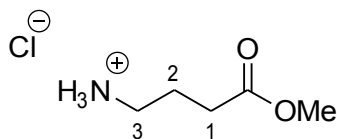
Die folgende Auflistung bietet eine Übersicht über die ^{31}P -NMR-Daten der phosphonsäurefunktionalisierten Liganden und Komplexe aus Kapitel 4 (Tabelle 23).

Tab. 23: ^{31}P -NMR-Daten der phosphonsäurefunktionalisierten Liganden und Komplexe.

Verb.	Lösungsmittel	Gruppe			
		EPPH ₂ R		PO(OX) ₂	
		E	δ_{p}	X	δ_{p}
37	CDCl_3	-	-5.02	Et	32.93
37	$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	-	-4.83	Et	33.62
37 Oxid	CDCl_3	O	29.54	Et	33.03
38	CDCl_3	Pd	23.90 (<i>trans</i>)	Et	33.14 (<i>trans</i>)
38	$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	Pd	24.40 (<i>trans</i>)	Et	33.58 (<i>trans</i>)
			33.92 (<i>cis</i>)		33.50 (<i>cis</i>)
40	$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	-	-4.66	H	30.54
40	$\text{CD}_3\text{CN} + \text{D}_2\text{O}$	-	-5.14	H	28.89
40	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	-	-5.85	H	27.65
40 Oxid	$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	O	33.00	H	30.47
41	$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	Pd	24.56 (<i>trans</i>)	H	30.58 (<i>trans</i>)
			34.05 (<i>cis</i>)		30.58 (<i>cis</i>)
41	$\text{CD}_3\text{CN} + \text{D}_2\text{O}$	Pd	24.23 (<i>trans</i>)	H	30.49 (<i>trans</i>)
			33.91 (<i>cis</i>)		30.27 (<i>cis</i>)
41	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	Pd	24.87 (<i>trans</i>)	H	27.72 (<i>trans</i>)
			33.55 (<i>cis</i>)		27.83 (<i>cis</i>)
43	$\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$	Rh	30.38 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 127.0 \text{ Hz}$)	H	30.48

7.6 Synthesevorschriften zu Kapitel 5

7.6.1 Synthese von 4-Aminobutansäuremethylesterhydrochlorid (**46**)



In 300 mL Methanol wurden 51.0 g (0.49 mol) 4-Aminobutansäure suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 100 mL Thionylchlorid langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Methanol und Thionylchlorid wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 200 mL auf 0 °C gekühltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist stark hygroskopisch und sollte daher unter Schutzgasatmosphäre oder im Exsikkator aufbewahrt werden.

Ausbeute: 56.1 g (0.48 mol, 97 %); Aussehen: farbloser Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.74 (s, 3H, Me), 3.10–3.07 (m, 2H, H-3), 2.58–2.55 (m, 2H, H-1), 1.99–2.02 (m, 2H, H-2).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 176.1 (CO), 52.9 (Me), 39.3 (C-3), 31.1 (C-1), 22.6 (C-2).

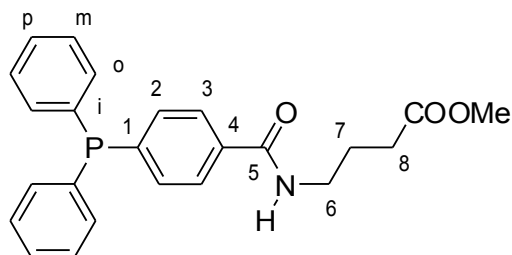
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2952 vs, 2902 vs, 1727 vs, 1587 m, 1512 m, 1468 w, 1456 m, 1383 m, 1291 m, 1207 s, 1152 s, 1067 m, 982 m, 969 s, 881 m, 758 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (153.61 g/mol)

Berechnet: C: 39.09 % H: 7.87 % N: 9.12 %

Gefunden: C: 38.84 % H: 7.74 % N: 9.08%

7.6.2 Synthese von 4-[4-(Diphenylphosphanyl)benzoylamino]butan-1-säuremethylester (**47**)



In einem Schlenkkolben wurden 8.00 g (52.1 mmol) 4-Aminobutansäuremethylesterhydrochlorid (**46**) und 12.0 mL (86.6 mmol) Triethylamin in 20 mL Dichlormethan gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben wurden 9.60 g (31.3 mmol) 4-(Diphenylphosphanyl)-benzoesäure (**33**), 7.20 g (37.6 mmol) *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimidhydrochlorid und 150 mg (1.22 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 50 mL Dichlormethan gelöst. Der Inhalt des ersten Schlenkkolbens wurde mittels einer Pipette in den zweiten Schlenkkolben transferiert. Die Reaktionsmischung wurde für 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 150 mL 1-molarer Salzsäure und 100 mL Diethylether versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase anschließend zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit 1-molarer Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 8.71 g (21.5 mmol, 69 %); Aussehen: gelbes Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, H-3), 7.35–7.29 (m, 12H, ArH), 6.94–6.89 (m, 1H, NH), 3.64 (s, 3H, Me), 3.51–3.45 (m, 2H, H-6), 2.44–2.40 (m, 2H, H-8), 1.97–1.90 (m, 2H, H-7).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 174.3 (s, CO), 167.4 (s, C-5), 141.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 13.6 Hz, C-1), 136.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.3 Hz, C-i), 134.5 (s, C-4), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.8 Hz, C-o), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.0 Hz, C-2), 129.1 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.7 Hz, C-m), 126.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.0 Hz, C-3), 51.8 (s, Me), 39.8 (s, C-6), 31.8 (s, C-8), 24.4 (s, C-7).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.61$ (s).

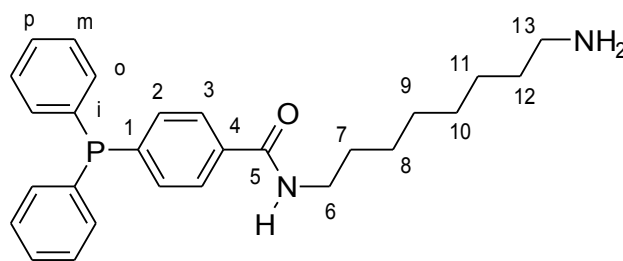
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3311$ br w, 3052 w, 2948 w, 1734 s, 1635 s, 1535 s, 1480 m, 1433 s, 1367 w, 1305 s, 1170, 1090 m, 847 m, 743 vs, 694 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (405.43 g/mol)

Berechnet: C: 71.10 % H: 5.97 % N: 3.45 %

Gefunden: C: 71.07 % H: 5.81 % N: 2.97 %

7.6.3 Synthese von 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäure-*N*-(8-aminooctyl)amid (**48**)



In einem Schlenkkolben wurden 46.0 g (319 mmol) 1,8-Diaminooctan mit 10.0 g (31.2 mmol) 4-(Diphenylphosphanyl)benzoesäuremethylester (**32**) und 170 mg (2.5 mmol) Natriumethanolat für 4.5 h bei 170 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die erstarrende Lösung mit 300 mL Wasser versetzt. Diese Suspension wurde in einen Erlenmeyerkolben transferiert und mit 400 mL Wasser versetzt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und viermal mit 100 mL Wasser gewaschen. Die Waschlösung wurde dabei jeweils durch Zentrifugation abgetrennt. Anschließend wurde der Rückstand in 300 mL Dichlormethan gelöst und in einen Scheidetrichter transferiert. Die wässrige Phase wurde separiert und zweimal mit kleinen Mengen Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 9.64 g (22.3 mmol, 71 %); Aussehen: farbloses Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.68$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H-3), 7.36–7.26 (m, 12H, ArH), 6.43–6.40 (m, 1H, NH), 3.42–3.37 (m, 2H, H-6), 2.67–2.64 (m, 2H; H-13), 1.61–1.25 (m, 12H, H7–H12).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 167.3 (s, C-5), 141.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 13.4 Hz, C-1), 136.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz, C-i), 134.9 (s, C-4), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.7 Hz, C-o), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.9 Hz, C-2), 129.1 (s, C-p), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.2 Hz, C-m), 126.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, C-3), 42.2 (s, C-13), 40.1 (s, C-6), 33.6 (s, C-12), 29.7, 29.4, 29.3 (C-7, C-9, C-10), 27.0 (s, C-8), 26.8 (s, C-11).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = -5.63 (s).

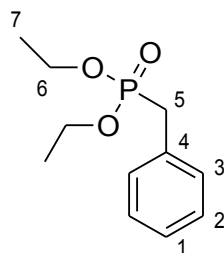
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3287 w, 2924 m, 2852 m, 1634 s, 1597 s, 1539 s, 1433 s, 1304 s, 1304 s, 1090 m, 1026 m, 847 m, 741 vs, 691 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}$ (432.54 g/mol)

Berechnet: C: 74.97 % H: 7.69 % N: 6.48 %

Gefunden: C: 73.33 % H: 7.75 % N: 7.60 %

7.6.4 Synthese von Benzylphosphonsäurediethylester (**49**)



In einem 250-mL-Rundkolben wurde eine Mischung aus 50.0 g (292 mmol) Benzylbromid und 100 g (603 mmol) Triethylphosphit langsam auf 150 °C erhitzt, während das freiwerdende Ethylbromid destillativ entfernt wurde. Danach wurde die Mischung 4 h bei 150 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mittels einer fraktionierten Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne aufgereinigt. Bei einem Druck von 0.5 mbar und einer Temperatur von 30–60 °C geht zuerst Triethylphosphit über. Bei 137–138 °C und einem Druck von 0.5 mbar erhält man das Produkt.

Ausbeute: 58.5 g (256 mmol, 88 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.29–7.26 (m, 4H, ArH), 7.23–7.21 (m, 1H, ArH), 4.03–3.95 (m, 4H, H-6), 3.13 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 21.6 Hz, 2H, H-5), 1.21 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 6H, H-7).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 131.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.5 Hz, C-4), 129.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.9 Hz, C-3), 128.6 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 4.1 Hz, C-2), 126.9 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 2.8 Hz, C-1), 62.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.7 Hz, C-6), 33.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 138.2 Hz, C-5), 16.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.8 Hz, C-7).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 26.43 (s).

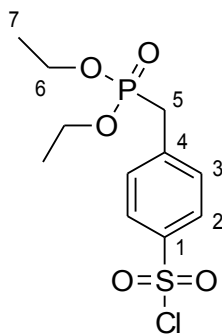
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2981 w, 1604 w, 1496 w, 1455 w, 1391 w, 1246 s, 1162 m, 1097 m, 1051 s, 1026 vs, 954 vs, 827 m, 798 m, 770 m, 749 m, 696 vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (228.23 g/mol)

Berechnet: C: 57.89 % H: 7.51 %

Gefunden: C: 57.40 % H: 7.38 %

7.6.5 Synthese von 4-(Chlorsulfonyl)benzylphosphonsäurediethylester (**50**)



Zu einer Mischung aus 14 mL (210 mmol) Chlorsulfonsäure und 42 mL Dichlormethan wurden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 2 h langsam 10 g (39.0 mmol) Benzylphosphonsäurediethylester (**49**) getropft. Diese Mischung wurde anschließend für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung langsam auf 100 mL Eiswasser gegossen und dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 9.48 g (29.0 mmol, 74 %); Aussehen: hellgelbes Öl.

Das Produkt enthält zu 17 % auch das *meta*-Derivat.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.93–7.88 (m, 2H, ArH), 7.52–7.48 (m, 2H, ArH), 4.04–3.97 (m, 4H, H-6), 3.21 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 22.1 Hz, 2H, H-5), 1.22–1.19 (m, 6H, H-7).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 142.7 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 3.8 Hz, C-1), 140.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.0 Hz, C-4), 131.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, C-3), 127.1 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.8 Hz, C-2), 62.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.5 Hz, C-6), 34.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 137.3 Hz, C-5), 16.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.5 Hz, C-7).

^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 23.84 (s).

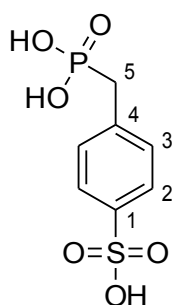
IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2984 w, 2909 w, 1738 w, 1593 m, 1478 w, 1411 m, 1373 s, 1244 s, 1172 s, 1047 s, 1019 vs, 962 s, 855 m, 830 m, 782 w, 663 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{PS}$ (326.73 g/mol)

Berechnet: C: 40.44 % H: 4.94 % S: 9.81 %

Gefunden: C: 40.70 % H: 4.74 % S: 9.72 %

7.6.6 Synthese von 4-(Phosphonomethyl)benzolsulfonsäure (**51**)



In einem 100-mL-Rundkolben wurden 4.00 g (12.2 mmol) 4-(Chlorsulfonyl)benzylphosphonsäurediethylester (**50**) mit 50 mL konzentrierter Salzsäure für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 3.43 g (11.2 mmol, 92 %); Aussehen: hellgelber Feststoff.

Das Produkt enthält zu 17 % auch das *meta*-Derivat.

^1H NMR (600 MHz, D_2O): δ = 7.70–7.66 (m, 2H, ArH), 7.39–7.35 (m, 2H, ArH), 3.22 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 21.7 Hz, 2H, H-5).

^{13}C NMR (151 MHz, D_2O): δ = 140.4 (s, C-1), 135.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.3 Hz, C-4), 129.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.1 Hz, C-3), 125.3 (s, C-2), 33.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 131.0 Hz, C-5).

^{31}P NMR (243 MHz, D_2O): δ = 24.65 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2840 br s, 2291 m, 1719 br s, 1600 m, 1499 w, 1410 w, 1200 m, 1141 s, 1118 s, 1095 vs, 1031 s, 944 vs, 823 s, 683 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{PS}$ (252.18 g/mol)

Berechnet: C: 33.34 % H: 3.60 % S: 12.72 %

Gefunden: C: 27.72 % H: 4.56 % S: 10.45 %

Die Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten bei der Elementaranalyse beruht darauf, dass das Produkt noch Wasser enthält. Das Wasser lässt sich aufgrund der Polarität der Säuregruppen auch nicht durch längeres Trocknen entfernen. Da sich das Produkt auch nur in deuterierten Lösungsmitteln löst, die bereits durch Wasser verunreinigt sind, lässt sich der Anteil an Wassermolekülen pro Produktmolekül auch nicht über NMR-Spektroskopie bestimmen. Nimmt man eine Verunreinigung mit 3 Molekülen Wasser pro Produktmolekül an, erhält man eine berechnete Elementaranalyse, die sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmt:

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_9\text{PS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (306.23 g/mol)

Berechnet: C: 27.46 % H: 4.94 % S: 10.47 %

Gefunden: C: 27.72 % H: 4.56 % S: 10.45 %

Literaturverzeichnis

- [1] „Roadmap der deutschen Katalyseforschung - Katalyse eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum (3. Auflage)“, http://www.dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Katalyse_Roadmap_2010.pdf, abgerufen am 19.4.2012.
- [2] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998–2007.
- [3] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008–2022.
- [4] K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2024–2032.
- [5] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740–3747.
- [6] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- [7] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759.
- [8] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524–3535.
- [9] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6722–6737.
- [10] E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6738–6764.
- [11] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047–9050.
- [12] M. L. Clarke, J. J. R. Frew, *Organomet. Chem.* **2009**, 35, 19–46.
- [13] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2005**.
- [14] R. A. Santen, P. W. N. M. V. Leeuwen, J. A. Moulijn, *Catalysis: An Integrated Approach*, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [15] D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature* **1965**, 208, 1203–1204.
- [16] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133.
- [17] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 104, 17–85.
- [18] P. W. V. Leeuwen, C. Claver, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [19] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [20] R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21–52.
- [21] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112.
- [22] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 33, 2379–2411.
- [23] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009–3066.

- [24] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 419–422.
- [25] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- [26] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1534–1544.
- [27] D. Surry, S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338–6361.
- [28] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [29] C. C. Tzschucke, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, R. Haag, C. C. Tzschucke, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, u. a., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3964–4000.
- [30] N. Pinault, D. W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241, 1–25.
- [31] K. H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1827–1835.
- [32] L. R. Moore, E. C. Western, R. Craciun, J. M. Spruell, D. A. Dixon, K. P. O'Halloran, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2008**, 27, 576–593.
- [33] K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 643–710.
- [34] V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri, *ChemSusChem* **2010**, 3, 502–522.
- [35] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1391–1412.
- [36] D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze, *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [37] C. Copéret, J. -M Basset, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 78–92.
- [38] J. Blümel, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2410–2423.
- [39] A. F. Trindade, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 418–514.
- [40] P. Barbaro, *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production: Materials and Processes*, Springer, Dordrecht, **2010**.
- [41] A. Monge-Marcet, R. Pleixats, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 1544–1563.
- [42] E. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570–575.
- [43] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 177–186.
- [44] B. Cornils, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, 2, 121–127.
- [45] C. May, Y. Sun, W. R. Thiel, *Z. Naturforsch* **2009**, 64b, 1438 – 1448.
- [46] Y. Sun, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4807–4810.
- [47] Y. Sun, M. Ahmed, R. Jackstell, M. Beller, W. R. Thiel, *Organometallics* **2004**, 23, 5260–5267.
- [48] Y. Sun, A. Hienzsch, J. Grasser, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 291–298.

- [49] T. Jozak, Y. Sun, Y. Schmitt, S. Lebedkin, M. Kappes, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3384–3389.
- [50] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5135–5145.
- [51] A. Reis, Die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung - ein neuer Zugang zu funktionalisierten Phosphanen, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2008**.
- [52] L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1058–1068.
- [53] P. Cozzi, G. Carganico, D. Fusar, M. Grossoni, M. Menichincheri, V. Pinciroli, R. Tonani, F. Vaghi, P. Salvati, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2964–2972.
- [54] N. G. Kundu, J. S. Mahanty, C. Chowdhury, S. K. Dasgupta, B. Das, C. P. Spears, J. Balzarini, E. De Clercq, *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*, 389–398.
- [55] T. Wiglenda, I. Ott, B. Kircher, P. Schumacher, D. Schuster, T. Langer, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 6516–6521.
- [56] M. Baumann, I. R. Baxendale, S. V. Ley, N. Nikbin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 442–495.
- [57] P. C. Crofts, G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3379–3383.
- [58] W. E. McEwen, W.-I. Shiau, Y.-I. Yeh, D. N. Schulz, R. U. Pagilagan, J. B. Levy, C. Symmes, G. O. Nelson, I. Granoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1787–1794.
- [59] M. Culcasi, Y. Berchadsky, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3537–3542.
- [60] F. Ragaini, L. Lunardi, D. Tomasoni, V. Guglielmi, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3621–3630.
- [61] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [62] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118–1126.
- [63] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490–1494.
- [64] K. Issleib, W. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 178–184.
- [65] A. R. Katritzky, S. V. Ley, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations: Synthesis: Carbon with One Heteroatom Attached by a Single Bond*, Elsevier, Oxford, **1995**.
- [66] K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1707–1712.
- [67] O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1058–1059.
- [68] A. Heßler, J. Fischer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 481–488.

- [69] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99–111.
- [70] F. Bitterer, O. Herd, A. Hessler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rosch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4103–4113.
- [71] F. Bitterer, O. Herd, M. Kühnel, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, J. Hahn, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6408–6417.
- [72] D. J. Brauer, P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 65–73.
- [73] D. J. Brauer, S. Schenk, S. Roßenbach, M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 116–126.
- [74] O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5034–5042.
- [75] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69–76.
- [76] F. Y. Kwong, C. W. Lai, Y. Tian, K. S. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 10285–10289.
- [77] M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7397–7403.
- [78] D. J. Ager, S. A. Laneman, *Chem. Commun.* **1997**, 2359–2360.
- [79] R. Engel, *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2003**.
- [80] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2009**.
- [81] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76.
- [82] S. Bergner, G. Wolmershäuser, H. Kelm, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2059–2069.
- [83] D. Dehe, C. Lothschütz, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2010**, 34, 526–532.
- [84] C. K. Seubert, Y. Sun, Y. Lan, A. K. Powell, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1768–1775.
- [85] S. Farsadpour, L. T. Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4603–4609.
- [86] S. Farsadpour, L. T. Ghoochany, S. Shylesh, G. Dörr, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2012**, 4, 401–407.
- [87] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696–705.
- [88] W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 103, 5–10.
- [89] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones Jr., W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3648–3654.

- [90] R. H. Wiley, L. C. Behr, R. Fusco, C. H. Jarboe, Hrsg., *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings, Volume 22*, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2008**.
- [91] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2010**.
- [92] K. Makino, H. S. Kim, Y. Kurasawa, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 489–497.
- [93] K. Makino, H. S. Kim, Y. Kurasawa, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 321–332.
- [94] H. Brederick, R. Sell, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 3407–3417.
- [95] F. Wang, A. W. Schwabacher, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4779–4782.
- [96] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Aufl., Springer, Berlin, **2010**.
- [97] L. Mosti, G. Menozzi, P. Schenone, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20, 649–654.
- [98] L. Wang, Immobilization of Functionalized Triphenylphosphine Ligands and their Complexes for Application in Catalysis, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2011**.
- [99] X. Kong, *Improved pharamceutical drug candidates and methods for preparation thereof*, **2004**, Patent WO 2004113391.
- [100] R. A. B. Bannard, A. A. Casselman, W. F. Cockburn, G. M. Brown, *Can. J. Chem.* **1958**, 36, 1541–1549.
- [101] K. Kim, Y.-T. Lin, H. S. Mosher, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3183–3186.
- [102] A. E. Miller, J. J. Bischoff, *Synthesis* **1986**, 1986, 777–779.
- [103] J. P. Folkers, C. B. Gorman, P. E. Laibinis, S. Buchholz, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1995**, 11, 813–824.
- [104] W. R. McNamara, R. C. S. III, G. Li, C. Richter, L. J. Allen, R. L. Milot, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1173–1175.
- [105] J. Yang, P. J. Bremer, I. L. Lamont, A. J. McQuillan, *Langmuir* **2006**, 22, 10109–10117.
- [106] H. L. Yale, *Chem. Rev.* **1943**, 33, 209–256.
- [107] B. Chatterjee, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, 26, 281–303.
- [108] C. J. Marmion, D. Griffith, K. B. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3003–3016.
- [109] R. C. Mishra, R. Tripathi, D. Katiyar, N. Tewari, D. Singh, R. P. Tripathi, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, 11, 5363–5374.
- [110] G. Giacomelli, A. Porcheddu, M. Salaris, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2715–2717

- [111] C. M. Marson, P. Savy, A. S. Rioja, T. Mahadevan, C. Mikol, A. Veerupillai, E. Nsubuga, A. Chahwan, S. P. Joel, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 800–805.
- [112] S. H. Woo, S. Frechette, E. A. Khalil, G. Bouchain, A. Vaisburg, N. Bernstein, O. Moradei, S. Leit, M. Allan, M. Fournel, u. a., *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 2877–2885.
- [113] C. P. Chow, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3678–3679.
- [114] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2004**.
- [115] L. De Luca, *Curr. Med. Chem.* **2006**, 13, 1–23.
- [116] Z. Jin, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 196–229.
- [117] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290–1309.
- [118] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5130–5135.
- [119] V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis, M. E. Salcido, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4847–4849.
- [120] N. D. McClenaghan, R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, B. Verheyde, A. Hameurlaine, W. Dehaen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5356–5365.
- [121] F. E. Goodson, J. F. Hartwig, *Macromolecules* **1998**, 31, 1700–1703.
- [122] R. A. Singer, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 213–214.
- [123] M. B. Agarwal, *J. Assoc. Physicians India* **2006**, 54, 214–217.
- [124] C. Curioni, C. André, *Cochrane Database Syst. Rev.* **2006**, CD006162.
- [125] Clemett D., Goa K.L., *Drugs* **2000**, 59, 957–980.
- [126] M. Breccia, G. Alimena, *Leukemia Research* **2010**, 34, 129–134.
- [127] W. Kassouf, S. Tanguay, A. G. Aprikian, *J. Urol.* **2003**, 169, 1742–1744.
- [128] J. F. Burnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, 49, 273–412.
- [129] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2007**.
- [130] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 5. Aufl., Springer, New York, **2007**.
- [131] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 2382–2384.
- [132] F. Ullmann, E. Illgen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 380–383.
- [133] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7901–7902.
- [134] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215–7216.
- [135] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805–818.

- [136] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125–146.
- [137] Alex Muci, S. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219, 131–209.
- [138] K. W. Anderson, R. E. Tundel, T. Ikawa, R. A. Altman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6523–6527.
- [139] J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046–2067.
- [140] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 852–860.
- [141] J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1417–1424.
- [142] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 1997, 329–340.
- [143] D. Baranano, G. Mann, J. F. Hartwig, *Curr. Org. Chem.* **1997**, 1, 287–305.
- [144] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176–4211.
- [145] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2657–2660.
- [146] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7727–7729.
- [147] J. C. Antilla, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11684–11688.
- [148] J. C. Antilla, J. M. Baskin, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5578–5587.
- [149] H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5607–5622.
- [150] H.-J. Cristau, P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 695–709.
- [151] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359–1470.
- [152] K. Kunz, U. Scholz, D. Ganzer, *Synlett* **2003**, 2003, 2428–2439.
- [153] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5400–5449.
- [154] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2337–2364.
- [155] G. Evans, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3054–3131.
- [156] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3096–3099.
- [157] D. Ma, Q. Cai, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1450–1460.
- [158] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6954–6971.
- [159] I. Sapountzis, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9390–9391.
- [160] W. ten Hoeve, C. G. Kruse, J. M. Luteyn, J. R. G. Thiecke, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5101–5106.
- [161] M. F. Semmelhack, H. Rhee, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1395–1398.

- [162] M. Perez, P. Potier, S. Halazy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8487–8488.
- [163] A. J. Pearson, P. Zhang, K. Lee, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6581–6586.
- [164] A. J. Pearson, A. M. Gelormini, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5123–5126.
- [165] J. W. Janetka, D. H. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6488–6495.
- [166] D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933–2936.
- [167] D. A. Evans, J. L. Katz, T. R. West, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2937–2940.
- [168] P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941–2944.
- [169] T. D. Quach, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1381–1384.
- [170] P. Y. S. Lam, S. Deudon, K. M. Averill, R. Li, M. Y. He, P. DeShong, C. G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7600–7601.
- [171] P. Y. S. Lam, G. Vincent, D. Bonne, C. G. Clark, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3091–3094.
- [172] P. López-Alvarado, C. Avendaño, J. C. Menéndez, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 659–662.
- [173] Finet J-P., Fedorov A.Yu., Combes S., Boyer G., *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 597–626.
- [174] J. R. Hwu, N. Wang, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1599–1615.
- [175] C. Ruecker, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1009–1064.
- [176] P. J. Kociński, *Protecting groups*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [177] T. N. Salzmänn, R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, F. A. Bouffard, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6161–6163.
- [178] W. Cabri, R. D. Fabio, *From bench to market: the evolution of chemical synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [179] L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2804–2809.
- [180] C. A. Bruynes, T. K. Jurriens, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3966–3969.
- [181] C. A. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1972**, 11, 134–139.
- [182] Z. Liu, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3198–3209.
- [183] H. Yoshida, T. Morishita, H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3367–3370.
- [184] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2119–2183.
- [185] A. J. Elias, H. Hope, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 415–418.

- [186] N. R. Patel, J. Chen, Y. F. Zhang, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5463–5470.
- [187] Y. F. Zhang, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1994**, 68, 287–292.
- [188] J.-K. Lee, M. J. Fuchter, R. M. Williamson, G. A. Leeke, E. J. Bush, I. F. McConvey, S. Saubern, J. H. Ryan, A. B. Holmes, *Chem. Commun.* **2008**, 4780–4782.
- [189] T. Dutta, K. B. Woody, M. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 452–453.
- [190] C. Liu, X. Zang, B. Yu, X. Yu, Q. Xu, *Synlett* **2011**, 2011, 1143,1148.
- [191] K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3867–3870.
- [192] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 2550.
- [193] R. Di Fabio, V. Summa, T. Rossi, *Tetrahedron* **1993**, 49, 2299–2306.
- [194] M. Hojo, M. Nagayoshi, A. Fujii, T. Yanagi, N. Ishibashi, K. Miura, A. Hosomi, *Chem. Lett.* **1994**, 23, 719–722.
- [195] I. F. Lutsenko, Y. I. Baukov, A. S. Kostyuk, N. I. Savelyeva, V. K. Krygina, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 241–262.
- [196] C. H. Yoder, A. Komoriya, J. E. Kochanowski, F. H. Suydam, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6515–6518.
- [197] I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 353–359.
- [198] J. K. Kretsinger, J. P. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7907–7913.
- [199] H. R. Kricheldorf, G. Greber, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3168–3175.
- [200] C. J. Smith, M. W. S. Tsang, A. B. Holmes, R. L. Danheiser, J. W. Tester, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3767.
- [201] M. Ebisawa, M. Ueno, Y. Oshima, Y. Kondo, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8918–8921.
- [202] L. I. Goryunov, V. D. Shteingarts, J. Grobe, B. Krebs, M. U. Triller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1770–1779.
- [203] L. I. Goryunov, J. Grobe, D. Le Van, V. D. Shteingarts, R. Mews, E. Lork, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1111–1123.
- [204] Z. Zeng, Y. Guo, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Commun.* **2009**, 6014.
- [205] A. O. Miller, G. G. Furin, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 75, 169–172.
- [206] A. Reis, D. Dehe, S. Farsadpour, I. Munstein, Y. Sun, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2011**, 35, 2488–2495.
- [207] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165–195.

- [208] D. P. Phillips, X. F. Zhu, T. L. Lau, X. He, K. Yang, H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 7293–7296.
- [209] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456–463.
- [210] R. D. Chambers, P. R. Hoskin, A. R. Kenwright, A. Khalil, P. Richmond, G. Sandford, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2137–2147.
- [211] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [212] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chem. unserer Zeit* **2001**, 35, 306–312.
- [213] A. Behr, M. Urschey, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 197, 101–113.
- [214] T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1708–1710.
- [215] R. Chansarkar, K. Mukhopadhyay, A. A. Kelkar, R. V. Chaudhari, *Catal. Today* **2003**, 79–80, 51–58.
- [216] C. W. Kohlpaintner, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 259–267.
- [217] B. Reuben, H. Wittcoff, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 605.
- [218] E. G. Hope, A. M. Stuart, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 100, 75–83.
- [219] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Letters to Nature* **1989**, 339, 454–455.
- [220] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2004**, 11, 50–56.
- [221] S. Shylesh, P. P. Samuel, S. Sisodiya, A. P. Singh, *Catal. Surv. Asia* **2008**, 12, 266–282.
- [222] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1248.
- [223] C. Wang, M. Zheng, W. Lin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1701–1709.
- [224] A. Schätz, O. Reiser, W. J. Stark, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8950–8967.
- [225] C. N. R. Rao, H. S. S. R. Matte, R. Voggu, A. Govindaraj, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5089–5120.
- [226] Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2661–2663.
- [227] B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shephard, T. Mashmeyer, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, u. a., *Chem. Commun.* **1999**, 1167–1168.
- [228] A. Carmona, A. Corma, M. Iglesias, A. San Jose, F. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 11–21.
- [229] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688–1691.

- [230] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2261–2264.
- [231] A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, F. Sanchez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1253.
- [232] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 733–740.
- [233] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, 4, 365–385.
- [234] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2358–2368.
- [235] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216–3251.
- [236] Q. Ye, F. Zhou, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4244–4258.
- [237] R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, W. Storck, R. Eichberger, F. Willig, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25383–25391.
- [238] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1283–1297.
- [239] P. Hirva, M. Haukka, *Langmuir* **2010**, 26, 17075–17081.
- [240] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson, L. Ojamäe, *Surf. Sci.* **2005**, 582, 49–60.
- [241] M. Nilsing, P. Persson, L. Ojamäe, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 375–380.
- [242] H. G. Upritchard, J. Yang, P. J. Bremer, I. L. Lamont, A. J. McQuillan, *Langmuir* **2007**, 23, 7189–7195.
- [243] R. Codd, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1387–1408.
- [244] A. Hofmann, C. Graf, S.-H. Kung, M. Kim, X. Peng, R. El-Aama, E. Rühl, *Synthesis* **2010**, 2010, 1150–1158.
- [245] A. Reynal, E. Palomares, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4509–4526.
- [246] A. Kinting, H. Krause, M. ÄCEapka, *J. Mol. Catal.* **1985**, 33, 215–223.
- [247] C. W. Jones, *Top. Catal.* **2010**, 53, 942–952.
- [248] R. S. Drago, E. D. Nyberg, A. El A'mma, A. Zombeck, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 641–644.
- [249] N. Yoneda, Y. Shiroto, K. Hamato, S. Asaoka, T. Maejima, *Process for the production of acetic acid from methanol and carbon monoxide using supported rhodium catalyst*, **1994**, Patent US 5334755.
- [250] T. Minami, K. Shimokawa, K. Hamato, Y. Shiroto, N. Yoneda, *Supported rhodium catalyst, method of preparing same and process of producing acetic acid by methanol carbonylation using same*, **1994**, Patent US 5364963.

- [251] N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher, *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 253–265.
- [252] N. End, K.-U. Schöning, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 242, 241–271.
- [253] A. Haynes, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 18, 179–205.
- [254] J. A. Rodríguez, M. F. García, *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2007**.
- [255] S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [256] S. Ramanathan, *Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy*, Springer, New York, **2009**.
- [257] C. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Prentice Hall, New Jersey, **2007**.
- [258] C. Röhr, „Strukturchemie der Oxide“, http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_0.html, abgerufen am 30.4.2012.
- [259] G. A. Parks, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 177–198.
- [260] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253, 77–87.
- [261] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 214–224.
- [262] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 298, 730–741.
- [263] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 337, 439–448.
- [264] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 353, 1–15.
- [265] F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5191–5196.
- [266] R. Lushtinetz, J. Frenzel, T. Milek, G. Seifert, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5730–5740.
- [267] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4367–4373.
- [268] C. L. Pang, M. Watkins, G. Cabailh, S. Ferrero, L. T. Ngo, Q. Chen, D. S. Humphrey, A. L. Shluger, G. Thornton, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 16983–16988.
- [269] D. M. Spori, N. V. Venkataraman, S. G. P. Tosatti, F. Durmaz, N. D. Spencer, S. Zürcher, *Langmuir* **2007**, 23, 8053–8060.
- [270] M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner, N. D. Spencer, *Langmuir* **2000**, 16, 3257–3271.
- [271] G. E. Berendsen, L. de Galan, *J. Liq. Chromatogr.* **1978**, 1, 561–586.
- [272] A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 178–184.
- [273] C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027–3043.

- [274] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- [275] L. Kurti, B. Czako, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Elsevier Academic Press, Burlington, **2005**.
- [276] M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *352*, 33–79.
- [277] Y. Uozumi, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *242*, 77–112.
- [278] Y. Uozumi, *Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 269–278.
- [279] Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3384–3388.
- [280] Y. Uozumi, Y. Nakai, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2997–3000.
- [281] B. Atrash, M. Bradley, R. Kobylecki, D. Cowell, J. Reader, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 938–941.
- [282] B. Atrash, J. Reader, M. Bradley, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4779–4782.
- [283] I. Fenger, C. Le Drian, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4287–4290.
- [284] K. Inada, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8661–8664.
- [285] M. Cai, J. Sha, Q. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *268*, 82–86.
- [286] R. Sayah, K. Glegoła, E. Framery, V. Dufaud, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 373–381.
- [287] L. Wang, A. Reis, A. Seifert, T. Philippi, S. Ernst, M. Jia, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2009**, 3315–3320.
- [288] S. Shylesh, L. Wang, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 425–432.
- [289] Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133–173.
- [290] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5181–5203.
- [291] N. Phan, M. Van Der Sluys, C. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679.
- [292] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1536–1554.
- [293] P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, S. F. J. Hackett, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1820–1824.
- [294] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, *Chem. Commun.* **1965**, 17–17.
- [295] J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 11–19.
- [296] J. Halpern, C. S. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 629.
- [297] S.-G. Shyu, S.-W. Cheng, D.-L. Tzou, *Chem. Commun.* **1999**, 2337–2338.
- [298] R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3062–3063.
- [299] R. Sayah, E. Framery, V. Dufaud, *Green Chemistry* **2009**, *11*, 1694.

- [300] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. Mckenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 393–405.
- [301] J. Guenther, J. Reibenspies, J. Blümel, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 443–460.
- [302] B. Beele, J. Guenther, M. Perera, M. Stach, T. Oeser, J. Blümel, *New J. Chem.* **2010**, 34, 2729.
- [303] C. Merckle, J. Blümel, *Top. Catal.* **2005**, 34, 5–15.
- [304] C. Merckle, J. Blümel, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 584–588.
- [305] C. Merckle, S. Haubrich, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 44–54.
- [306] L. Wang, M. Jia, S. Shylesh, T. Philippi, A. Seifert, S. Ernst, A. P. Singh, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1477–1482.
- [307] S. Warren, P. Wyatt, *Organic Synthesis: The Disconnection Approach*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2008**.
- [308] A. Baber, J. G. de Vries, A. G. Orpen, P. G. Pringle, K. von der Luehe, *Dalton Trans.* **2006**, 4821.
- [309] P. Bałczewski, W. M. Pietrzykowski, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13681–13694.
- [310] P. Bonhôte, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1324–1336.
- [311] R. Gancarz, R. Latajka, B. Małuszek, Ewa Żymańczyk-Duda, P. Kafarski, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, 38, 197–200.
- [312] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer, Berlin, **2008**.
- [313] S. Patai, *Chemistry of the Amino Group*, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **1968**.
- [314] N. Blažzević, D. Kolbah, B. Belin, V. Šunjić, F. Kajfež, *Synthesis* **1979**, 1979, 161,176.
- [315] R. A. Henry, R. A. Hollins, C. Lowe-Ma, D. W. Moore, R. A. Nissan, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1796–1801.
- [316] M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 919–930.
- [317] O. M. S. Curley, J. E. McCormick, R. S. McElhinney, T. B. H. McMurry, *Arkivoc* **2003**, 7, 180–189.
- [318] P. Bakó, T. Novák, K. Ludányi, B. Pete, G. Keglevich, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 2373–2380.
- [319] A. Rosowsky, R. A. Forsch, R. G. Moran, W. Kohler, J. H. Freisheim, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1326–1331.
- [320] J. H. Boyer, F. C. Canter, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 1–57.

- [321] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 297–368.
- [322] L. Mercklé, A. de Andrés-Gómez, B. Dick, R. J. Cox, C. R. A. Godfrey, *ChemBioChem* **2005**, 6, 1866–1874.
- [323] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353–1406.
- [324] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, 61, 10827–10852.
- [325] E. Valeur, M. Bradley, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 606.
- [326] J. C. Sheehan, G. P. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1067–1068.
- [327] J. Sheehan, P. Cruickshank, G. Boshart, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2525–2528.
- [328] M. Eissen, R. Mazur, H. Quebbemann, K. Pennemann, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 524–535.
- [329] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53–229.
- [330] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [331] J. B. Hallagan, D. C. Allen, J. F. Borzelleca, *Food Chem. Toxicol.* **1995**, 33, 515–528.
- [332] G. P. Dransfield, *Radiat. Prot. Dosim.* **2000**, 91, 271–273.
- [333] S. A. Campbell, D. C. Gilmer, Xiao-Chuan Wang, Ming-Ta Hsieh, Hyeon-Seag Kim, W. L. Gladfelter, Jinhua Yan, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **1997**, 44, 104–109.
- [334] S. A. Campbell, H.-S. Kim, D. C. Gilmer, B. He, T. Ma, W. L. Gladfelter, *IBM J. Res. Dev.* **1999**, 43, 383–392.
- [335] W. Xia, K. Grandfield, A. Hoess, A. Ballo, Y. Cai, H. Engqvist, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2011**, 100B, 82–93.
- [336] A. D. Pye, D. E. A. Lockhart, M. P. Dawson, C. A. Murray, A. J. Smith, *J. Hosp. Infect.* **2009**, 72, 104–110.
- [337] S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catal.* **1983**, 8, 149–165.
- [338] L. J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G. P. Toledo, M. Trombetta, *Appl. Catal., B* **1996**, 10, 299–311.
- [339] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735–758.
- [340] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 515–582.
- [341] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2007**, 11, 401–425.
- [342] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [343] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338–344.
- [344] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841–6851.
- [345] L. M. Gonçalves, V. de Z. Bermudez, H. A. Ribeiro, A. M. Mendes, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 655–667.

- [346] J. R. Durrant, S. A. Haque, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 362–363.
- [347] S.-Y. Huang, P. Ganesan, S. Park, B. N. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13898–13899.
- [348] L. He, J. Wang, Y. Gong, Y. Liu, Y. Cao, H. He, K. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10216–10220.
- [349] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3161–3165.
- [350] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3761–3768.
- [351] A. Vioux, J. Le Bideau, P. H. Mutin, D. Leclercq, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 232, 145–174.
- [352] G. Guerrero, P. H. Mutin, E. Framery, A. Vioux, *New J. Chem.* **2008**, 32, 1519–1525.
- [353] C. Maillet, P. Janvier, M. Pipelier, T. Praveen, Y. Andres, B. Bujoli, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2879–2884.
- [354] R. Frantz, J.-O. Durand, M. Granier, G. F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2935–2937.
- [355] R. Frantz, M. Granier, J.-O. Durand, G. F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9115–9117.
- [356] P. H. Mutin, V. Lafond, A. F. Popa, M. Granier, L. Markey, A. Dereux, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5670–5675.
- [357] „Fotokatalyse - Selbstreinigung durch UV-Licht“, <http://www.aerosil.com/product/aerosil/de/effekte/photokatalyse/pages/default.aspx>, abgerufen am 30.11.2010.
- [358] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures 1*, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York, **1963**.
- [359] C. Schulze-Isfort, O. Klotz, R. Golchert, U. Diener, K. Schumacher, *Titandioxid mit erhöhter Sinteraktivität*, **2008**, Patent EP 1995217.
- [360] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 61.
- [361] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis, *Langmuir* **2003**, 19, 160–165.
- [362] „Neue Industrie Information “Inorganic Materials for Catalyst Innovation” (II 2242)“, <http://corporate.evonik.com/de/presse/suche/pages/news-details.aspx?newsid=11389>, abgerufen am 14.10.2011.
- [363] G. Martra, *Appl. Catal., A* **2000**, 200, 275–285.
- [364] G. Guerrero, P. H. Mutin, F. Dahan, A. Vioux, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 113–120.

- [365] V. R. Khabibulin, A. V. Kulik, I. V. Oshanina, L. G. Bruk, O. N. Temkin, V. M. Nosova, Y. A. Ustynyuk, V. K. Bel'skii, A. I. Stash, K. A. Lysenko, u. a., *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 228–244.
- [366] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [367] W. Ho, J. C. Yu, S. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1115–1117.
- [368] D. Zhang, G. Li, F. Wang, J. C. Yu, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1759–1763.
- [369] Y. Lv, L. Yu, X. Zhang, J. Yao, R. Zou, Z. Dai, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 5715–5719.
- [370] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 454–459.
- [371] S. Mozia, A. Heciak, A. W. Morawski, *Appl. Catal., B* **2011**, *104*, 21–29.
- [372] N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1110–1114.
- [373] J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 698–709.
- [374] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [375] S. Marcinko, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2270–2273.
- [376] M. P. Fuller, P. R. Griffiths, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1906–1910.
- [377] G. Busca, *Catalysis Today* **1996**, *27*, 323–352.
- [378] S. Pawsey, K. Yach, L. Reven, *Langmuir* **2002**, *18*, 5205–5212.
- [379] M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *J. Mater. Chem.* **2004**, *16*, 877–882.
- [380] J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2112–2113.
- [381] V. M. Bermudez, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3063–3074.
- [382] J. Winkler, *Titandioxid*, Vincentz, Hannover, **2003**.
- [383] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [384] D. Reinhardt, S. Kriech, S. Meyer, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 825–830.
- [385] B. Drahos, Z. Rohlik, J. Kotek, I. Cisarova, P. Hermann, *Dalton Trans.* **2009**, 4942–4953.
- [386] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 155–158.
- [387] „43815 Zirconium oxide, catalyst support - Alfa Aesar“, <http://www.alfa.com/de/GP100W.pgm?dsstk=043815>, abgerufen am 8.10.2011.
- [388] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.

- [389] J. D. McCullough, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 507–511.
- [390] M. Yashima, S. Tsunekawa,
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci **2006**, 62, 161–164.
- [391] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [392] D. G. Lamas, A. M. Rosso, M. S. Anzorena, A. Fernandez, M. G. Bellino, M. D. Cabezas, N. E. Walsäe de Reca, A. F. Craievich,
Scripta Mater. **2006**, 55, 553–556.
- [393] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 10. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2010**.
- [394] D. Shriver, P. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., W. H. Freeman, New York, **2009**.
- [395] S. . Singhal, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 305–313.
- [396] S. C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [397] T. Takeuchi, *Sens. Actuators* **1988**, 14, 109–124.
- [398] C. J. Norman, *SAE Technical Paper* **1997**, 970460.
- [399] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti, L. Raffaelli, *J. Dent.* **2007**, 35, 819–826.
- [400] Z. Özkurt, E. Kazazoğlu, *Journal of Oral Implantology* **2011**, 37, 367–376.
- [401] „Kuraray America Dental Website: Products: Adhesive Cements“, <http://www.kuraraydental.com/viewproduct.php?pid=36>, abgerufen am 14.10.2011.
- [402] „Guide to Zirconia Bonding Essentials“, http://www.kuraraydental.com/products/36/zirconia_bond_guide.pdf, abgerufen am 31.3.2012.
- [403] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Applied Catalysis* **1988**, 36, 189–197.
- [404] K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.* **1985**, 13, 347–364.
- [405] T. Yamaguchi, *Catal. Today* **1994**, 20, 199–217.
- [406] D. Pietrogiacomini, S. Tuti, M. C. Campa, V. Indovina,
Appl. Catal., B **2000**, 28, 43–54.
- [407] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal., A* **2000**, 202, 91–97.
- [408] R. B. King, Hrsg., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Second Edition*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), **2005**.
- [409] A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 6000–6003.

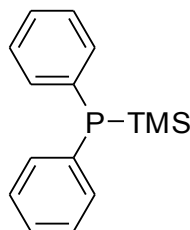
- [410] D. Villemain, P.-A. Jaffrès, B. Nechab, F. Courivaud, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6581–6584.
- [411] J. Nawrocki, M. Rigney, A. McCormick, P. W. Carr, *J. Chromatogr.* **1993**, 657, 229–282.
- [412] H. Jiang, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, H. Chen, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 130, 79–84.
- [413] E. Paetzold, M. Michalik, G. Oehme, *J. prakt. Chem.* **1997**, 339, 38–43.
- [414] J. L. Wedgwood, A. P. Hunter, R. A. Kresinski, A. W. G. Platt, B. K. Stein, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 290, 189–196.
- [415] Z. Rohlik, P. Holzhauser, J. Kotek, J. Rudovský, I. Nemec, P. Hermann, I. Lukes, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409–2423.
- [416] T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson, I. Guo, I. Toth, *Organometallics* **1993**, 12, 164–170.
- [417] V. V. Grushin, H. Alper, *Organometallics* **1993**, 12, 1890–1901.
- [418] D. A. Redfield, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 15–19.
- [419] B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 881–885.
- [420] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, 4 Bde., Bd. 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, **1997**.
- [421] T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff, B. R. Rossing, *J. Mater. Sci.* **1977**, 12, 2421–2426.
- [422] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Selected full texts* **2008**, 31, 408–414.
- [423] V. G. Keramidias, W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, 57, 22–24.
- [424] H. Che, S. Han, W. Hou, A. Liu, S. Wang, Y. Sun, X. Cui, *J. Porous. Mater.* **2010**, 18, 57–67.
- [425] M. J. Hudson, J. A. Knowles, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 89–95.
- [426] R. Srinivasan, R. J. De Angelis, G. Ice, B. H. Davis, *J. Mater. Res.* **1991**, 6, 1287–1292.
- [427] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1996**, 12, 6429–6435.
- [428] S. Pawsey, M. McCormick, S. De Paul, R. Graf, Y. S. Lee, L. Reven, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4174–4184.
- [429] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3428–3459.

- [430] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3036–3075.
- [431] Y.-H. Deng, C.-C. Wang, J.-H. Hu, W.-L. Yang, S.-K. Fu, *Colloids Surf., A* **2005**, *262*, 87–93.
- [432] M. Stjerndahl, M. Andersson, H. E. Hall, D. M. Pajerowski, M. W. Meisel, R. S. Duran, *Langmuir* **2008**, *24*, 3532–3536.
- [433] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4342–4345.
- [434] C. Pecharroman, T. Gonzalez-Carreno, J. Iglesias, *Phys. Chem. Minerals* **1995**, *22*, 21–29.
- [435] R. Dronskowski, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 27–29.
- [436] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167–R181.
- [437] S. Shylesh, J. Schweizer, S. Demeshko, V. Schünemann, S. Ernst, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1789–1795.
- [438] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir* **2001**, *17*, 7907–7911.
- [439] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486–12487.
- [440] G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, *Chem. Commun.* **2007**, 4809.
- [441] A. K. Tucker-Schwartz, R. L. Garrell, *Chem. Eur. J.* **2010**, n/a.
- [442] L. Carlton, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 760–768.
- [443] T. H. Brown, P. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2359–2362.
- [444] G. Dyer, R. M. Wharf, W. E. Hill, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 137–140.
- [445] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798–12801.
- [446] T. J. Daou, S. Buathong, D. Ung, B. Donnio, G. Pourroy, D. Guillon, S. Bégin, *Sens. Actuators, B* **2007**, *126*, 159–162.
- [447] T. J. Daou, J. M. Grenèche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Bégin-Colin, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5869–5875.
- [448] H. Gao, R. J. Angelici, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 63–74.
- [449] J.-L. Pellegatta, C. Blandy, V. Collière, R. Choukroun, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philippot, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 55–61.
- [450] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Appl. Catal., A* **2008**, *338*, 52–57.

- [451] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A* **1999**, 181, 399–434.
- [452] J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5431–5441.
- [453] M. A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 45–62.
- [454] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535–4586.
- [455] J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 791–797.
- [456] P.-Y. Renard, P. Vayron, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1661–1664.
- [457] D. A. M. Egbe, B. Cornelia, J. Nowotny, W. Günther, E. Klemm, *Macromolecules* **2003**, 36, 5459–5469.
- [458] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [459] V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4098–4103.
- [460] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *C. R. Chim.* **2003**, 6, 1153–1164.
- [461] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1268–1272.
- [462] S. Bischoff, M. Kant, *Catal. Today* **2001**, 66, 183–189.
- [463] S. Hüning, P. Kreitmeier, G. Märkl, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, Lehmanns Media-lob.de, Berlin, **2007**.
- [464] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.

Anhang

Ausführliche Praktikumsvorschrift für die Synthese von Diphenyltrimethylsilylphosphan (**1**)



Verwenden sie für diesen Versuch einen 1-Liter-Dreihalskolben mit Absaugstück und großer Rührellipse. Zur Lösung von 191.0 g (728 mmol) Triphenylphosphan in 400 mL trockenem THF werden unter Wasserbadkühlung rasch 10.13 g (1459 mmol) Lithiumgranalien (geben sie dem Assistenten 1-2 Tage vorher einen Schlenkkolben zum Einwiegen) gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Durch die gelegentliche Zugabe von Eis zum Wasserbad wird die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 30 und 50 °C gehalten. Der Reaktionskolben sollte also, wenn sie ihn mit der Hand berühren, warm bis heiß sein (allerdings nicht so heiß, dass sie ihn nicht mehr anfassen können). Die Mischung wird 24 h kräftig gerührt, währenddessen sich das Lithium vollständig auflöst. Dann werden unter Eisbadkühlung 198.5 mL (1553 mmol) Chlortrimethylsilan langsam über einen aufgesetzten Tropftrichter zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch seine tiefrote Farbe verliert. Das THF wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 400 mL trockenem Pentan versetzt. Die Mischung wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und der Feststoff mehrmals mit kleinen Mengen trockenem Pentan nachgewaschen. Das Pentan wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Die verbleibende Lösung wird mittels einer fraktionierten Vakuumdestillation über eine beidseitig klammerbare Vigreuxkolonne (30 cm) aufgereinigt. Verwenden sie dazu eine Destillationsbrücke, die auf einen NS29-Schliff passt, am Auslauf aber einen NS14-Schliff aufweist. Vigreuxkolonne und Destillationsbrücke erhalten sie vom Assistenten. Lassen sie, wenn das Produkt übergeht, einen recht langen Vorlauf (durchaus 20–25 mL), um zu verhindern, dass das Produkt mit Trimethylsilylbenzol verunreinigt wird. Besser sie verlieren einige Prozent an Produkt, als dass das Produkt verunreinigt ist und sie es dann erneut destillieren müssen und noch mehr verlieren. Destillieren sie das

Produkt und benutzen sie zur Aufnahme des Destillats 250-mL-Enghalskolben mit Hahn, die sie bei der Ausgabe ausleihen. Zweckmäßigerweise fangen sie das Produkt in mehreren Fraktionen auf und nicht alles in einem Kolben. Verwenden sie einen einen der Kolben, um das Nebenprodukt und Reste an Lösungsmittel aufzufangen. Schließen sie ein Druckmeßgerät während der Destillation an. Bei einem Druck von 0.8 mbar und einer Temperatur von 25–30 °C geht zuerst das Trimethylsilylbenzol über. Bei 122–126 °C und einem Druck von 0.8 mbar erhält man das Produkt.

Wichtige Hinweise

Allgemeines

Auch wenn sich der Versuch nach wenig Arbeit anhört, planen sie genug Zeit dafür ein. Die Erfahrung zeigt, dass sie gut eine Woche beschäftigt sind. Führen sie diesen Versuch keinesfalls in der letzten Woche des Praktikums durch. Sämtliche Schritte sind unter Schutzgas in gut ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen Lösungsmitteln durchzuführen. Das Produkt ist zwingend unter Schutzgas zu lagern. Die Reaktion darf nicht zu stark gekühlt werden, da ansonsten die Reaktionsgeschwindigkeit stark verringert wird.

Reinigung der Schutzgasfritte

Warten sie bis ca. 1 h vor Ende des Praktikums mit der folgenden Prozedur und halten sie den Abzug bei der Reinigung der Fritte gut geschlossen, um eine unnötige Geruchsbelastigung zu vermeiden. An diesem Abzug sollte auch sonst niemand mehr arbeiten. Stellen sie ein genügend großes Becherglas unter die Fritte und versetzen sie den Fritteninhalt langsam, portionsweise und vorsichtig mit Wasser. Warten sie bis die heftige Reaktion abgeklungen ist und gießen sie eine recht große Menge Wasser (ca. 30 cm hoch) in die Fritte und lassen diese so über Nacht stehen. Am nächsten Tag entsorgen sie den Rückstand in der Fritte und den entstandenen Abfall in dem für diesen Versuch bereit stehenden Kanister.

Präparation der NMR-Proben

(diese Information unbedingt an den die Messung ausführenden Assistenten weitergeben)

Die NMR-Proben sind unbedingt unter Schutzgas abzufüllen. Das Vorgehen kurz vor der Messung das Lösungsmittel an der Raumluft zuzugeben, hat sich nicht als zweckmäßig erwiesen. Bei dieser Methode kommt es innerhalb von Sekunden zur teilweisen Zersetzung und im ^{31}P -NMR Spektrum sind Zersetzungsprodukte zu beobachten, z.B. bei

–41 ppm. Besser ist es, die Probe mitsamt Lösungsmittel unter N₂ abzufüllen und dann schnell zu vermessen. Es kann normales (also nicht trockenes) CDCl₃ verwendet werden, die Flasche sollte allerdings erst kürzlich neu angebrochen worden sein.

Charakterisierungsdaten

Diphenyltrimethylsilylphosphan

Ausbeute: 160.6 g (621 mmol, 85 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 122–126 °C bei 0.8 mbar.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52–7.56 (m, 4H, ArH), 7.31–7.39 (m, 6H, ArH), 0.31 (d, 9H, SiMe₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 135.8 (d, ¹J_{PC} = 14.7 Hz, C-i), 133.7 (d, ²J_{PC} = 16.9 Hz, C-o), 128.3 (d, ³J_{PC} = 6.7 Hz, C-m), 127.4 (s, C-p), –1.2 (s, CH₃).

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = –54.6 (s).

Trimethylsilylbenzol

Ausbeute: 52.8 g (351 mmol, 48 %); Aussehen: farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 25–30 °C bei 0.8 mbar.

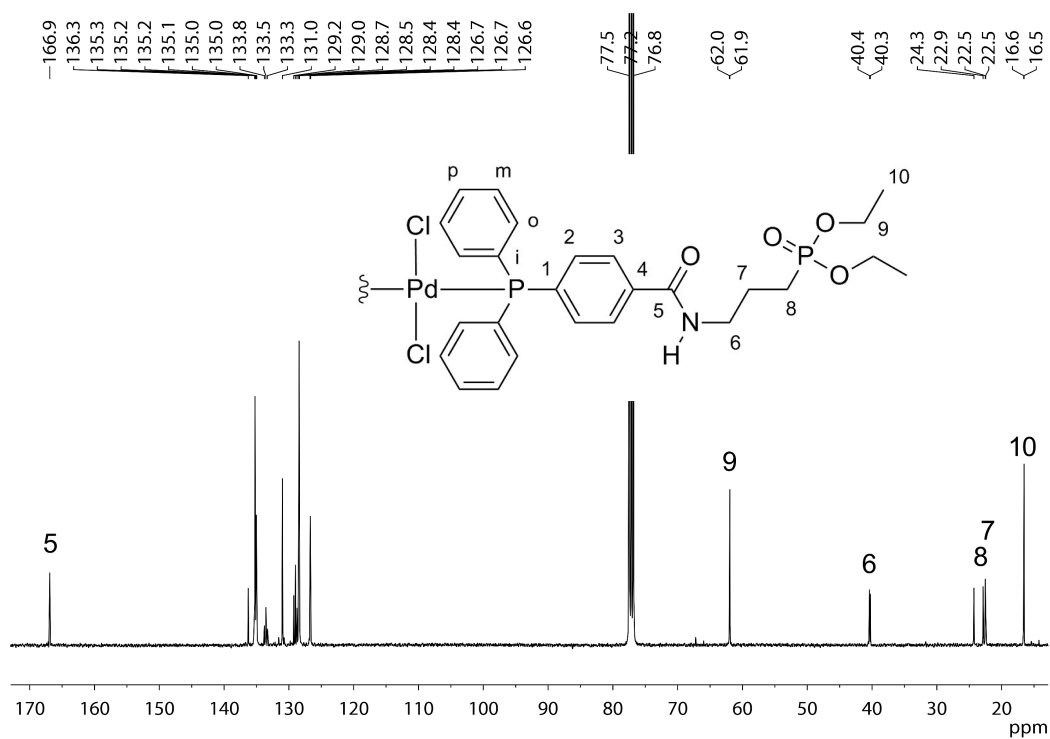
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.55–7.58 (m, 4H, ArH), 7.37–7.41 (m, 6H, ArH), 0.31 (s, 9H, SiMe₃).

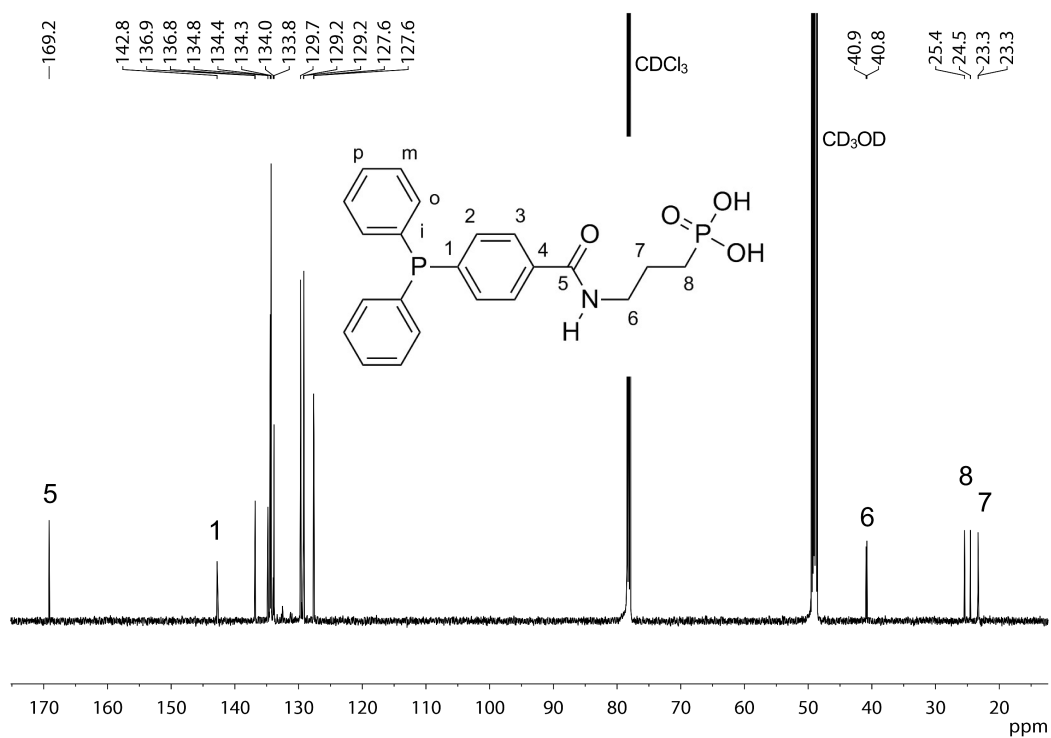
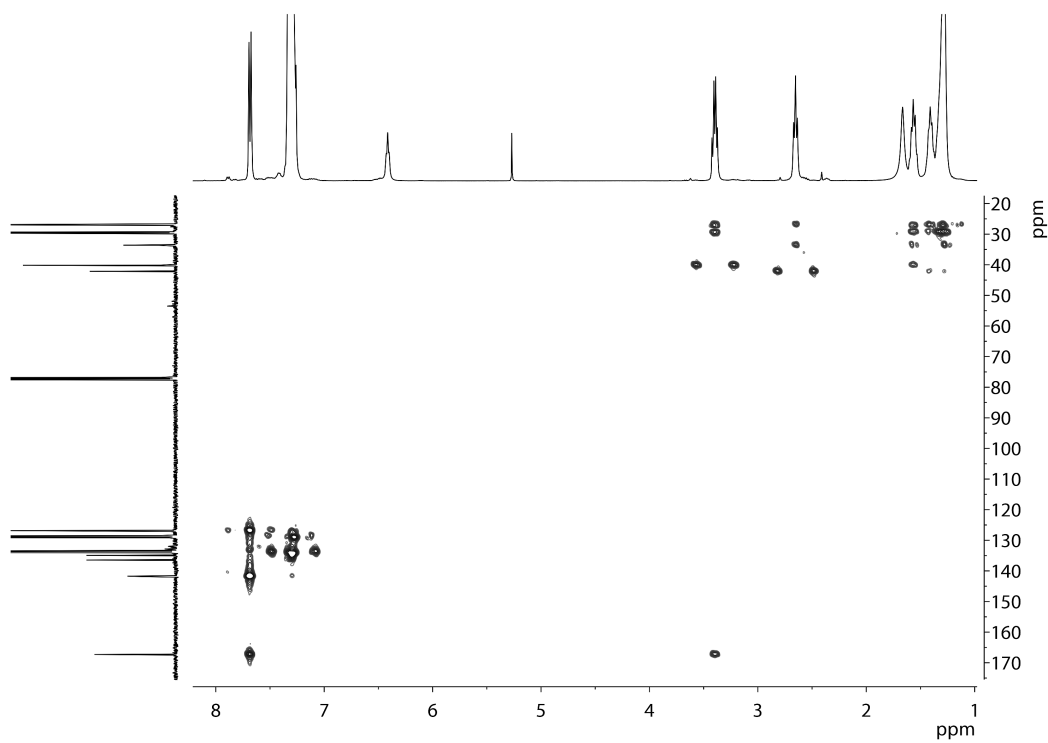
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 133.3 (s, C-o), 129.7 (s, C-m), 128.8 (s, C-p), 104.5 (s, C-i), –1.2 (s, CH₃).

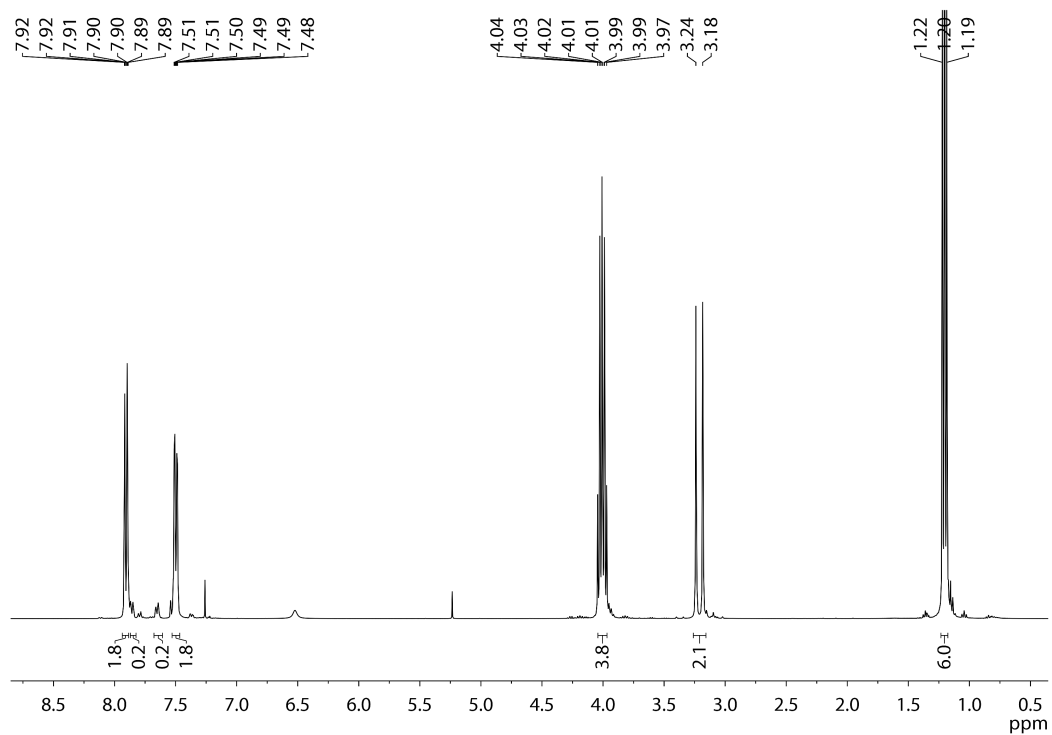
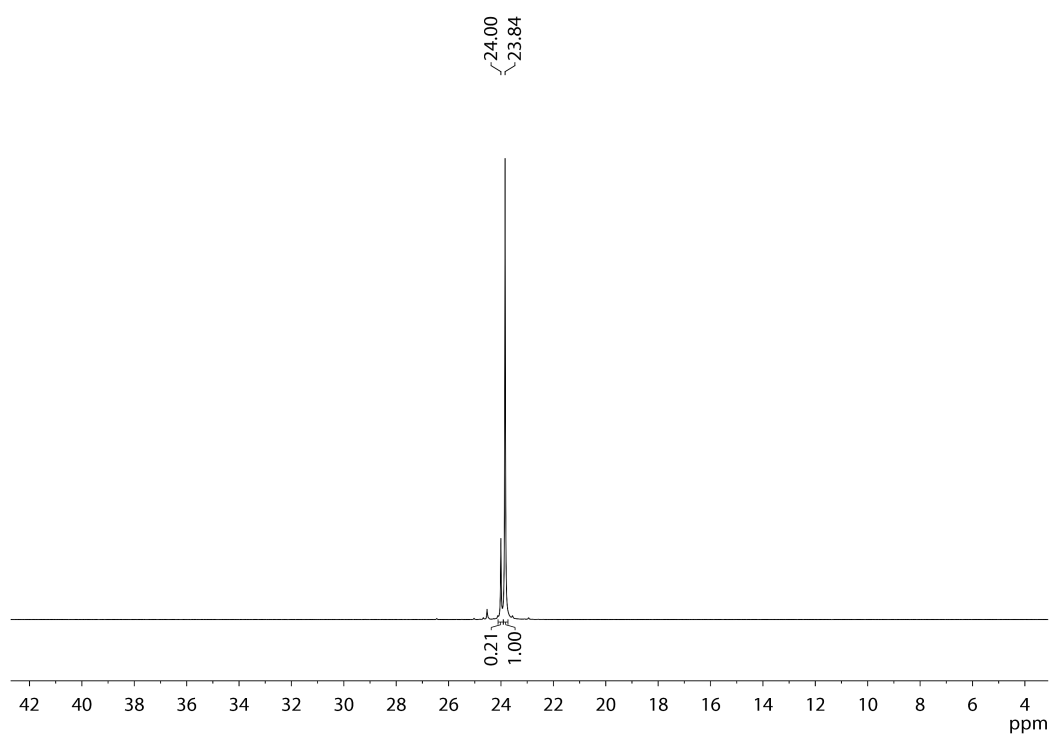
NMR-Spektren

In diesem Abschnitt sind zusätzliche NMR-Spektren von einigen ausgewählten Verbindungen abgebildet, auf deren Darstellung im Hauptteil dieser Arbeit aus Platzgründen verzichtet wurde. Eine vollständige Übersicht über alle NMR-Spektren aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen bietet die beigelegte DVD.

^{13}C -NMR-Spektrum von **38**



¹³C-NMR-Spektrum von **40**HMBC-NMR-Spektrum von **48**

¹H-NMR-Spektrum von **50**³¹P-NMR-Spektrum von **50**

Kristallstrukturdaten

In diesem Abschnitt sind die Aufnahmeparameter aller im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen aufgelistet. Auf der beigefügten DVD finden sich die vollständigen Daten. Folgende Definitionen gelten für alle Kristallstrukturen:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections
p = number of parameters

Kristallstrukturanalyse von **3**

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1097o.

Empirical formula	C ₂₃ H ₂₂ NOP	
Formula weight	359.39	
Crystal colour and habit	yellow plate	
Crystal size (mm)	0.14 x 0.13 x 0.06	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.9783(7) Å	<i>a</i> = 79.501(6) ^o
	<i>b</i> = 10.7034(7) Å	<i>b</i> = 79.143(6) ^o
	<i>c</i> = 21.0511(16) Å	<i>g</i> = 89.624(6) ^o
Volume (Å ³)	1952.7(2)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.222	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.319	

F(000)	760
q -range for data collection ($^{\circ}$)	4.20/62.69
Index ranges	$-8 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	11879
Independent reflections	6099 ($R_{int} = 0.0467$)
Completeness to $q = 62.69^{\circ}$	97.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.72411
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	6099/0/473
Goodness-of-fit on F^2	0.953
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0730, wR_2 = 0.1861$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1033, wR_2 = 0.1988$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1.322/-0.410

Notes on the refinement of 1097o.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturanalyse von 5

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1084o.

Empirical formula	$C_{22}H_{18}N_3P$
Formula weight	355.36
Crystal colour and habit	yellow needle
Crystal size (mm)	0.27 x 0.11 x 0.10
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (\AA)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
Unit cell dimensions	$a = 23.1303(11) \text{\AA}$ $a = 90^{\circ}$

	$b = 6.9949(2) \text{ \AA}$	$b = 115.522(6)^\circ$
	$c = 26.0835(16) \text{ \AA}$	$g = 90^\circ$
Volume (\AA^3)	3808.4(3)	
Z	8	
Calculated density (Mg/m^3)	1.240	
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.342	
F(000)	1488	
q -range for data collection ($^\circ$)	3.76/62.67	
Index ranges	$-26 \leq h \leq 25, -8 \leq k \leq 6, -27 \leq l \leq 29$	
Reflections collected	7041	
Independent reflections	3021 ($R_{\text{int}} = 0.0169$)	
Completeness to $q = 62.67^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.85856	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	3021/510/351	
Goodness-of-fit on F^2	1.052	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0678, wR_2 = 0.1549$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0793, wR_2 = 0.1621$	
Largest diff. peak and hole ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.083/-1.068	

Notes on the refinement of 1084o.

The hydrogen atoms H3C and H3D, which are bound to the nitrogen atom N3, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(\text{eq})$ value of N3. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. Both of the unsubstituted phenylrings are disordered.

Kristallstrukturanalyse von 7

Table 1. Crystal data and structure refinement for 0953o.

Empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	
Formula weight	181.22	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.19 x 0.18 x 0.15	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Fdd2	
Unit cell dimensions	$a = 18.8835(4) \text{ Å}$	$a = 90^\circ$
	$b = 24.3538(4) \text{ Å}$	$b = 90^\circ$
	$c = 6.83820(10) \text{ Å}$	$c = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3144.79(10)	
Z	16	
Calculated density (Mg/m ³)	1.531	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.443	
F(000)	1536	
q-range for data collection (°)	5.93/62.60	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 21, -27 \leq k \leq 27, -7 \leq l \leq 7$	
Reflections collected	7032	
Independent reflections	1212 ($R_{\text{int}} = 0.0328$)	
Completeness to $q = 62.60^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58826	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	1212/2/103	
Goodness-of-fit on F^2	1.125	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0227, wR_2 = 0.0563$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0233, wR_2 = 0.0565$	

Absolute structure parameter	0.028(17)
Largest diff. Peak and hole ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.189/-0.225

Notes on the refinement of 0953o.

The hydrogen atom H1, which is bound to the nitrogen atom N1, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U -value to 1.2 times the $U(eq)$ value of N1. All the other hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model).

Kristallstrukturanalyse von **10**

Table 1. Crystal data and structure refinement for 09180o.

Empirical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{O}_{12}$	
Formula weight	543.60	
Crystal colour and habit	colorless needle	
Crystal size (mm)	0.26 x 0.11 x 0.10	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (\AA)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.6059(9) \text{ \AA}$	$a = 69.618(9)^\circ$
	$b = 11.8958(11) \text{ \AA}$	$b = 86.872(9)^\circ$
	$c = 15.1335(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.934(9)^\circ$
Volume (\AA^3)	1281.4(2)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m^3)	1.409	
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.027	
$F(000)$	588	
q -range for data collection ($^\circ$)	3.96/62.59	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	11097	

Independent reflections	4016 ($R_{int} = 0.0294$)
Completeness to $q = 62.59^\circ$	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.86096
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	4016/18/361
Goodness-of-fit on F^2	0.825
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0960$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0660$, $wR_2 = 0.1004$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.236/-0.301

Notes on the refinement of 09180o.

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms O7-O12, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(eq)$ values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturanalyse von 13

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1096o.

Empirical formula	$C_{27}H_{26}N_3O_2P$	
Formula weight	455.48	
Crystal colour and habit	yellow prism	
Crystal size (mm)	0.24 x 0.13 x 0.12	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (\AA)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.3512(3) \text{ \AA}$	$a = 102.805(4)^\circ$
	$b = 9.3786(5) \text{ \AA}$	$b = 90.974(3)^\circ$

	$c = 15.8311(6) \text{ \AA}$	$g = 102.722(4)^\circ$
Volume (\AA^3)	1176.59(9)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m^3)	1.286	
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.267	
$F(000)$	480	
q -range for data collection ($^\circ$)	4.97/62.72	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 6, -10 \leq k \leq 10, -17 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	8303	
Independent reflections	3737 ($R_{\text{int}} = 0.0141$)	
Completeness to $q = 62.72^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.50553	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	3737/1/302	
Goodness-of-fit on F^2	1.085	
Final R indices [$I > 2s(I)$]	$R_1 = 0.0292, wR_2 = 0.0834$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0321, wR_2 = 0.0850$	
Largest diff. peak and hole ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.260/-0.181	

Notes on the refinement of 1096o.

The hydrogen atom H3N, which is bound to the nitrogen atom N3, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U -value to 1.2 times the $U(eq)$ value of N3. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturanalyse von **37**

Table 1. Crystal data and structure refinement for 10228o.

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{P}_2$	
Formula weight	483.46	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Unit cell dimensions	$a = 9.7377(3)$ Å	$a = 90^\circ$.
	$b = 26.4771(7)$ Å	$b = 95.850(2)^\circ$.
	$c = 10.0424(3)$ Å	$c = 90^\circ$.
Volume	$2575.71(13)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.247 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.787 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal colour and habit	colorless plate	
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	3.34 to 62.74°.	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-30 \leq k \leq 29$, $-11 \leq l \leq 10$	
Reflections collected	18793	
Independent reflections	4128 [$R(\text{int}) = 0.0296$]	
Completeness to $\theta = 62.74^\circ$	99.5 %	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.46923	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4128 / 359 / 414	
Goodness-of-fit on F ²	1.086	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0431$, $wR_2 = 0.1116$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0506$, $wR_2 = 0.1153$	
Largest diff. peak and hole	0.307 and -0.831 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 10228o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. Several parts of the molecule were disordered.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Daniel Dehe

Schulausbildung

08/1987 – 07/1991 Jakob-Heinrich-Lützel-Schule in Böhl-Iggelheim

08/1991 – 06/2000 Hans-Purrmann-Gymnasium in Speyer

Zivildienst

08/2000 – 06/2001 Zivildienst im Alten- und Pflegeheim Theodor-Friedrich-Haus in Haßloch im Bereich Tagespflege

Studium

10/2001 – 06/2008 Chemiestudium an der TU Kaiserslautern

09/2007 – 06/2008 Diplomarbeit im Bereich Anorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Werner R. Thiel, Thema: „Neuartige pyrazolsubstituierte Phthalocyanine“

08/2008 – 05/2012 Promotion an der TU Kaiserslautern im Arbeitskreis Prof. Dr. Werner R. Thiel

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Werner R. Thiel für die hervorragende Betreuung während jeder Phase der Entstehung dieser Arbeit. Sein offenes Ohr und seine Vorschläge waren eine große Unterstützung auch in schwierigen Phasen. Zudem war er bereit mir die nötigen Freiheiten zu gewähren, die es mir erlaubten das Thema nach eigenen Vorstellungen auszugestalten. Daneben war er maßgeblich für das tolle zwischenmenschliche Klima in unserer Arbeitsgruppe verantwortlich, was ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Des Weiteren gilt mein Dank:

Frau Christiane Müller für das Messen von unzähligen NMR-Spektren.

Herrn Dipl.-Chem. Gunder Dörr und Herrn Dipl.-Chem. Thomas Philippi für zahlreiche Charakterisierungen von Hybridmaterialien.

Herrn Dr. Yu Sun für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. Andreas Seifert für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren.

Herrn Prof. Robin N. Klupp Taylor (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Den Mitarbeitern der Glasbläserei Frau Carmen Eggert und Herrn Csaba Tömör für das Reparieren zerstörter Glasgeräte und die Umsetzung auch kreativerer Ideen in die glasgerätetechnische Realität.

Den Mitarbeitern der Analytikabteilung Frau Dipl.-Chem. Ruth Bergsträßer, Frau Elke Biehl, Frau Birgit Dusch und Frau Dipl.-Ing. Jana Ellmer für die Durchführung der Elementaranalysen, AAS-Messungen und die hochauflösenden Massenspektren.

Der Firma Evonik für die Bereitstellung von Proben von AEROXIDE® Alu 130, AEROXIDE® TiO₂ P25 und AEROXIDE® TiO₂ P90.

Meinen Forschungspraktikanten Herrn Andreas Omlor, Frau Dipl.-Chem. Sabrina Baader und Frau Dipl.-Chem. Melanie Kim Müller für ihre hervorragende Mitarbeit.

Allen ehemaligen und aktuellen Arbeitskreismitgliedern für die schöne Zeit, die tolle Arbeitsatmosphäre und die langen Grillabende.

Allen Arbeitskreismitgliedern der Arbeitskreise Sitzmann, Krüger und Ernst für zahlreiche Hilfestellungen und gemeinsame Aktivitäten.

Meinem Laborkollegen Herrn Dr. Christoph Seubert für die gute Zusammenarbeit.

Frau Dr. Zhou Zhou für die Anfertigung von TEM-Aufnahmen sowie viele gemeinsame Unternehmungen und Essenseinladungen.

Herrn Dr. Andreas Pirro für zahlreiche Ratschläge im Labor, schöne gemeinsame Unternehmungen außerhalb des Labors und die vielen langen Gespräche bis tief in die Nacht.

Frau Dr. Michaela Haimann und Herrn Dr. Felix Schmitt fürs Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre beständige Unterstützung.

Meinen Eltern, meiner Schwester und allen Freunden, die mich immer auf meinem Weg unterstützt haben.

Meiner Frau Dr. Lei Wang für ihre fachliche Unterstützung auf dem Gebiet der Hybridmaterialien und der heterogenen Katalyse. Außerdem danke ich ihr für viele schöne private Momente während unserer Zeit in Kaiserslautern. Zusätzlich gebührt ihr ein sehr großer Dank für ihre Stärke und ihre Geduld im letzten Jahr meiner Doktorarbeit. Trotz der knapp der 9 000 Kilometer Entfernung zwischen uns haben wir es geschafft uns weiterhin ganz nah zu sein.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Fluorid-katalysierte N–C- und P–C- Kupplungen und immobilisierte phosphonsäurefunktionalisierte Triphenylphosphankomplexe für die heterogene Katalyse“ gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Ich erkläre außerdem, dass diese Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Kaiserslautern, den 04. Mai 2012

Daniel Dehe